LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV[e]. — I[re] PARTIE

CINQUANTE-SEPTIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

57
1901
I

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

PRINCIPAUX COLLABORATEURS :

ARTH (Nancy).
BACH (Genève).
BERNARD (Lyon).
BIGOT (Paris).
BRUEL (Souillac).
BUISINE (Lille).
BUNGENER (Bar-le-Duc).
CAMPREDON (St-Nazaire)
CAZENEUVE (Lyon).
CHARON (Paris).
COMBES (Ch.) (Paris).
COPPET (de) (Bône).
DAUM (Nancy).
DUVILIER (Marseille).
EFFRONT (Bruxelles).
EHRMANN (Paris).
ELIASBERG (Minsk).
FRIDERICH (Genève).
GALL (Villers).
GASSMANN (Dr) (Paris).
GEORGE (H.) (Paris).
GERBER (Clermt-Ferrand).
GIRARD (Ch.) (Paris).
GLOESS (P.) (Mulhouse).
GOURWITSCH (L.) Thann
GUÉDRAS (Villers).
GUILLET (L.) (Paris).
GRANDMOUGIN (Mulhouse)
GRANGER (Paris).
GUNTZ (Nancy).
HELD (Nancy).
HUBERT (Dr) (Béziers).
JANDRIER (PeaceDaleR.I)
KIENLEN (Aix).
KLOBB (Nancy).
KONINCK (L. de) (Liège).
KORDA (Paris).
MARMIER (Dr) (Aixe).
MATIGNON (Paris).
MICHEL (Mulhouse).
MULLER (P-Th.) (Nancy).
NAUDIN (Paris).
NIVIÈRE (Béziers).
NŒLTING (Mulhouse).
NUTH (Dr) (Paris).
PABST (Paris).
PAGE (Ed.), Lannoix-Roubaix
PETIT (Nancy).
PFISTER (Lyon).
PRUD'HOMME (Paris).
RAVEAU (Paris).
RENARD (Rouen).
REVERDIN (Genève).
SIMON (L.) (Paris).
SUAIS (Paris.)
THABUIS (Paris).
TOMMASI (Paris).
TOURNAYRE, Lubimoffski
TRAUTMANN (Mulhouse)
VÈZES (Bordeaux).
VIGNON (Léo) (Lyon).
WAHL (Manchester).
WILD (Mulhouse).
WILLENZ (M.) (Anvers)

Secrétaire de la Rédaction :
Marc MERLE

TOME CINQUANTE-SEPTIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1901

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe. — Ire PARTIE

PARIS
CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE
12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe — Ire PARTIE

Livraison 709 **JANVIER** **Année 1901**

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Par **MM. R. Bernard** et **Paul Glœss**

I° Expositions Étrangères [1]

1° Exposition Collective de l'Industrie Chimique de l'Allemagne

Au moyen âge, à une époque où les richesses minérales de la Grande-Bretagne n'étaient pas encore suffisamment connues, l'Allemagne possédait déjà d'importantes exploitations minières et, l'on y préparait par des méthodes empyriques toute une série de produits chimiques (vitriols, oxydes métalliques, sels, préparations cobaltiques et arsénicales et acide sulfurique de Nordhausen), qui trouvaient leur débouché dans les verreries, les teintureries, les pharmacies et les mystérieux laboratoires des alchimistes et des iatrochimistes. C'était là une industrie embryonnaire, importante pour l'époque mais tout à fait insignifiante si on la compare à ce qu'est aujourd'hui l'industrie chimique allemande. Dans sa magistrale étude du développement et de l'état actuel de l'Industrie chimique allemande [2], le Prof. Dr N. Otto Witt a clairement exposé les causes multiples qui ont élevé cette industrie au rang qu'elle occupe aujourd'hui.

Le Prof. Dr N. Otto Witt nous montre l'industrie allemande se développant peu à peu au dix-huitième siècle, par suite de l'extension croissante des pharmacies allemandes : « L'activité « du pharmacien allemand n'était, dit-il, nullement restreinte à la préparation de poudres et de « mixtures. Il devait tenir en ordre son jardin botanique dans lequel il puisait les plantes médi- « cinales employées dans son laboratoire, et il faisait fabriquer à ses élèves et sous sa direction « toutes les préparations nécessaires à la confection des médicaments. La pharmacie fut donc « une admirable école pour former ceux qui devaient plus tard se vouer au service de la chimie « naissante. L'idée d'utiliser dans un but pratique les enseignements de la science chimique qui « venait d'être fondée, fut réalisée plus tôt en France et en Angleterre qu'en Allemagne. Mais « elle ne trouva pas dans ce dernier pays un terrain aride et eut dès le début des adeptes parmi « les pharmaciens, qui transformèrent peu à peu leurs officines en fabriques. Ils reconnurent « qu'il y avait avantage pour eux à préparer à côté des préparations hétéroclites nécessaires à « leur consommation une série de préparations toujours identiques, destinées à être livrées au « commerce. Il en résulta une augmentation de consommation de certaines matières premières « spécialement des acides et des alcalis, et la création des premières usines allemandes d'acide « sulfurique et de soude dont l'installation se rapprochait de celle des usines anglaises exis- « tantes [3]. »

---

(1) Qu'il nous soit permis d'exprimer ici, à MM. les commissaires et secrétaires des commissariats étrangers près l'Exposition Universelle, l'expression de notre profonde gratitude pour les renseignements qu'ils ont bien voulu nous fournir pour l'exécution de ce travail.

(2) Ce remarquable travail sert d'introduction au rapport sur l'Exposition collective allemande des produits chimiques à l'Exposition Universelle de 1900. Il a été traduit en français par le Dr Georges Freyss et édité par Hermann Feyl et Co, Berlin, S. W.

(3) Prof. Dr N. Otto Witt. — Le développement de l'Industrie chimique allemande, p. 3, lignes 15 à 32.

Ces usines eurent bientôt à lutter contre la concurrence anglaise qui devenait de jour en jour plus redoutable. En ce qui concerne l'industrie de la soude « qui à cette époque utilisait en « Angleterre comme en Allemagne le sel obtenu par évaporation des dissolutions salines dans « des chaudières, le bon marché de leur combustible donnait une très grande avance aux industriels anglais ([1]). » Et, d'un autre côté, les conditions de bon marché des transports maritimes et la facilité avec laquelle les industriels anglais pouvaient s'approvisionner de pyrites d'Espagne, de rendement bien supérieur à celui des pyrites allemandes, permettaient à ces industriels d'offrir l'acide sulfurique sur les marchés allemands au prix de revient de l'industrie allemande. La situation était difficile. Néanmoins il n'en résulta pas d'arrêt dans l'expansion de la grande industrie chimique allemande. Liebig lui donna une nouvelle impulsion en créant l'industrie des engrais chimiques. Et, d'autre part, les diverses usines allemandes résolurent de se grouper afin d'obtenir, grâce à l'importance de leurs commandes, les pyrites d'Espagne à bon compte. Dès lors les fabricants d'acide sulfurique purent soutenir victorieusement la concurrence anglaise. « Quant à l'industrie de la soude elle demeura encore un certain temps tributaire de l'étranger ([2]). » Vers le milieu du XIX[e] siècle on avait trouvé dans la région de Stassfurt d'importants gisements de sels de potassium et de magnésium que l'on ne sut pas tout d'abord comment utiliser et que l'on désigna par suite sous le nom d'Abraumsalze ou « sels encombrants » ([3]). Ces sels ont permis dans la suite la préparation de l'azotate de potassium à partir de l'azotate de soude du Chili, du carbonate de potassium par le procédé Leblanc, du brome et de ses dérivés et des sels de cæsium et de rubidium.

Pendant que s'affermissait ainsi peu à peu l'importance de l'industrie chimique minérale une autre branche de l'industrie chimique, celle des combinaisons organiques prenait aussi naissance. Du jour où Wöhler, en 1828, eut démontré par sa belle synthèse de l'urée qu'il était possible de préparer de toutes pièces dans les laboratoires les produits formés dans les organismes vivants, le domaine si vaste de la chimie organique se vit exploré en tous sens par une foule de chimistes. De nouvelles synthèses furent imaginées, la composition énigmatique du goudron de houille, de ses produits de distillation et de leurs dérivés colorés commença à s'éclaircir, et à côté de l'industrie des produits chimiques minéraux vint se placer celle des produits chimiques organiques, des matières colorantes et des parfums dérivés du goudron de houille. « L'essor de l'industrie des « colorants eut comme résultat d'entraîner dans le même mouvement celle des acides et des « alcalis et l'on put même craindre au début que sa production ne fut trop faible pour suffire « aux besoins de la consommation ([4]). » « L'industrie de la soude qui luttait encore pour ses moyens d'existence fut par suite établie sur des bases solides ([5]). » En outre, l'utilisation de l'acide chlorhydrique dans la préparation des colorants, permettait à cette industrie d'éviter la surproduction de chlorure de chaux, chose qui à cette époque était impossible aux industriels anglais.

« Le jour ou la marche pénible et hésitante de la grosse industrie chimique inorganique sem- « blait devoir prendre un essor favorable s'était levé en Allemagne, mais les espérances que « l'on fondait furent encore une fois anéanties lorsqu'en 1870 « le génial Solvay » ([6]), en rendant pratique le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque trouvé en 1838 par Dyar et Hemming eut créé au procédé Leblanc un redoutable concurrent. Il en résulta une lutte entre les deux procédés rivaux qui dura une dizaine d'années, et qui détermina un grand nombre de fabricants à se tourner vers la fabrication d'autres produits, tels que les dérivés du strontium, du baryum, de l'aluminium, du chrome et les acides borique, sulfureux, fluorhydrique et leurs sels. Toutefois, grâce aux besoins croissants de l'industrie des matières colorantes en acide chlorhydrique et en soude caustique, le procédé Leblanc put résister et les deux procédés Leblanc et Solvay « fonctionnent maintenant simultanément pour l'obtention de produits pour lesquels ils « ne peuvent se faire concurrence ([7]) ».

Depuis une dizaine d'années l'industrie chimique allemande a pris de jour en jour une importance plus considérable et elle occupe à l'heure qu'il est la première place sur le marché du monde. Elle a trouvé et rendu pratique la préparation d'une foule de produits nouveaux dont l'introduction dans le commerce a amélioré d'une façon très sensible le bien-être général des nations. Elle a remanié les anciens procédés de fabrication des produits fondamentaux de la grande industrie chimique minérale et a réussi notamment à éviter l'emploi des chambres de plomb dans la préparation de l'acide sulfurique et à exécuter industriellement la scission électrolytique des chlorures alcalins.

L'Exposition collective de l'Industrie chimique allemande offre au visiteur une vue d'ensemble de l'état actuel de cette industrie. Quatre-vingt-dix maisons y ont exposé des produits chimiques. Nous donnerons quelques détails sur l'historique de celles d'entre ces maisons, qui s'occupent de la préparation des produits de la grande industrie chimique minérale, (sels, acides, alcalis,

(1) Id., p. 4, lignes 15 à 18.— (2) Id., p. 4, ligne 38.— (3) Id., p. 9, ligne 21.— (4) Id., p. 6, ligne 19 à 23. — (5) Id., p. 6, lignes 23 à 25. — (6) Id., p. 6, lignes 29 à 31. — (7) Id., p. 7, lignes 16 à 18.

engrais), des couleurs minérales, de la gélatine, des produits de distillation des goudrons et des produits destinés à l'usage technique, à la teinture et à l'impression.

1° *Actiengesellschaft für Anilin fabrication* (Berlin). — (Société anonyme par actions au capital de 7 millions de marcs. Directeurs : MM. les Dr F. Oppenheim et S. Pfaff). — L'Actiengesellschaft für Anilinfabrication a été constituée en 1873 par la fusion de la Société pour la fabrication de l'aniline de Rummelsbourg (fondée en 1867 par le Dr C. A. Martius et Paul Mendelssohn Bartholdy) et de la fabrique de matières colorantes que le Dr Jordan possédait à Treptow près Berlin. Les affaires de la Société ont pris rapidement une grande extension et, en 1895, elle s'est décidée à acheter à Greppin, près Bitterfeld un grand terrain de construction et à y bâtir une nouvelle usine. Actuellement elle possède en outre 3 usines à l'étranger (à Saint-Fons (Rhône), à Moscou et à Libau (Russie). Elle occupe 55 chimistes, 10 ingénieurs, 150 employés de bureau et 21 teinturiers techniciens et employés photographes, 1550 ouvriers et 240 femmes. La Société pour la fabrication de l'aniline de Berlin fut la première à fabriquer la fuchsine par le procédé Gerber-Keller et le vert malachite par le procédé Dœbner. Vers 1880 elle obtint une licence pour la fabrication des ponceaux de Hœchst et elle appliqua à leur préparation la réaction de formation des homologues de l'aniline de Martius et Hoffmann. A la même époque elle entreprit la fabrication des crocéïnes par un procédé spécial trouvé dans ses usines. En 1884 elle acquit le brevet 28753, de Boettiger pour la fabrication du Rouge Congo qui fut le premier représentant de la série des colorants immédiats. Enfin en 1886 elle devint propriétaire des fabriques Brönner de Francfort et G. Karl Zimmer de Mannheim, et acquit par suite plusieurs brevets concernant la fabrication des azoïques et du bleu méthylène. Actuellement elle fabrique des matières colorantes organiques, des parfums, des produits pharmaceutiques et des produits photographiques (1).

2° *Actiengesellschaft für Chemische Industrie* Schalke (Westphalie). — (Société anonyme par actions au capital de 2 millions de marcs. Directeur : M. Liebig). — Cette société a été fondée à Schalke le 25 janvier 1872 dans le but de fabriquer les gros produits de l'industrie chimique. Par suite de la baisse considérable de la soude, survenue quelques années plus tard, elle abandonna la fabrication de ce produit et la remplaça par celle de l'acide oxalique. En 1896 elle installa la distillation en grand du goudron de houille par le procédé continu F. Lennard et en 1899 elle abandonna la fabrication de la potasse. Elle produit actuellement 100 000 kilogrammes d'huiles de distillation du goudron, par jour. Elle occupe 16 employés et 210 ouvriers.

3° *Actiengesellschaft für Theer et Erdölindustrie* (Berlin). — (Société anonyme par actions au capital de 1 800 000 marcs. Directeur : Dr G. Krämer et Ed. Röhl). — Cette société a été fondée à Hambourg eu 1881 sous la raison sociale : « Chemische Fabriks Aktiengesellschaft in Hamburg » par fusion des fabriques H. Vale (Grabow-Mecklembourg) et Julius Rutgers (Niederau et Erkner) et de l'usine Hubrich et Widemann, à Pasing, près Munich. En 1898 elle a adopté la raison sociale actuelle. Elle possède, entre autres procédés, un brevet allemand pour la purification de l'anthracène dont elle a vendu la licence aux Höchster Farbwerke. Elle occupe 44 employés (chimistes, ingénieurs et commerçants) et 340 ouvriers. (3).

4° *Administration des mines de Bouxwiller* (Alsace). — (Société anonyme par actions au capital de 800 000 marcs. Directeur : M. Camille Pétri), — Cette maison a été créée au commencement du XIXe siècle pour la fabrication de l'alun et du sulfate de fer au moyen de lignites contenant une forte proportion de pyrites de fer et d'argile. En 1819 elle entreprit la fabrication de l'ammoniaque par distillation sèche des matières animales et la transformation du résidu de cette fabrication en cyanure de potassium et en bleu de Prusse. Plus tard, vers 1850 elle se mit également à fabriquer le prussiate rouge. En 1857 elle construisit une petite usine d'acide sulfurique et de potasse Leblanc. Après l'annexion de l'Alsace en 1871 elle construisit à Laneuveville, près Nancy une usine succursale pour la fabrication des cyanures. En 1882 la Société abandonna l''exploitation des lignites et la fabrication des produits en dérivant et la remplaça par celle de l acide oxalique et de ses sels. En 1886 elle entreprit l'extraction des cyanures contenus dans les produits d'épuration du gaz d'éclairage et monta la fabrication électrolytique du ferricyanure de potassium. Enfin depuis 1897 elle fabrique également le permanganate de potassium Elle occupe 5 employés techniciens (chimistes et ingénieurs), 12 employés de bureau, et 260 ouvriers (4).

5° *Société Anonyme des anciennes salines domaniales de l'Est* (Dieuze). — (Société anonyme par actions au capital de 7 500 000 francs. — Cette maison possède à Dieuze une saline et une usine de produits chimiques. Elle a en outre trois succursales en France (à Montmorot, à Arc et à Salins). — L'usine de Dieuze fut construite en 1805-1806 par Carny. On y fabriqua jusqu'en 1857 de la soude Leblanc. A cette époque on y entreprit la fabrication de la soude Solvay. Dans ces dernières années on y substitua un procédé électrolytique au procédé Weldon. L'usine et la saline de Dieuze occupent 30 employés et 600 ouvriers (5).

(1) Cft. : Notice sur les Exposants de l'industrie chimique allemande, (Berlin, chez Hermann Feyl et Co, pages 54 à 61. — (2) Id., p. 61 à 62. — (3) Id., p. 62 à 63. — (4) Id., p. 64 à 65. — (5) Id., p. 66.

6° *Arsenik Berg und Hüttenwerk « Reicher Trost » H. Güttler* (Reichenstein et Maifritzdorf). — L'exploitation de la mine d'arsenic de Maifritzdorf, a commencée au sixième siècle. Jusqu'au milieu du XIXe siècle, son principal objet fut l'extraction de l'or contenu dans le minerai arsenical. On avait bien essayé en 1699 d'en extraire également l'arsenic, mais sans succès. De 1850 à 1851 la mine fut exploitée par M. Wilhem Güttler qui appliqua à l'extraction de l'or du minerai le procédé Plattner. En 1883 elle fut achetée par M. H. Güttler qui mit son exploitation à la hauteur des procédés modernes. Depuis 1896 il extrait l'or par un procédé spécial, trouvé par lui en collaboration avec M. le Dr Rupprecht. La production annuelle de l'or est de 50 kilogrammes ; celle de l'arsenic de de 22 tonnes environ. Le personnel de la maison se compose de 14 employés et de 400 ouvriers [1].

7° *Badische Anilin und Sodafabrik* (Ludwigshafen). — (Société anonyme au capital de 21 millions de marcs. Directeur : M. le Dr H. Brunck). — La Badische Anilin und Sodafabrik qui occupe à l heure qu'il est le premier rang parmi les usines de produits chimiques, a été fondée en 1865 à Mannheim. Cette ville prit rapidement une telle extension, qu'en 1867 la nouvelle usine fut obligée de se transporter à Ludwigshafen, où elle avait fait l'acquisition d'un terrain de 206 hectares. En 1873 la Badische Anilin und Sodafabrik s'unit aux maisons Rodolphe Knoop et Henri Siegle de Stuttgart et fonda à Neuville-sur-Saône (France) et à Butirki (Russie), deux usines succursales. Actuellement elle occupe à Ludwigshafen 148 chimistes, 75 ingénieurs, 305 employés de commerce, et le nombre de ses ouvriers qui était de 30 au moment de sa fondation s'est élevé au 1er janvier 1900 à 6 207. L'exploitation de l'usine a pour base le traitement des produits de distillation du goudron de houille et la fabrication des acides, des alcalis, du chlore liquide et en général de tous les produits nécessaires à l'obtention des matières colorantes. A l'aide de ces produits elle fabrique des colorants du groupe de l'alizarine, des phtaléines (rhodamines, etc.), des colorants de la série du triphenylméthane, des azoïques, et depuis 1897, de l'indigo artificiel BASF, etc. [2].

8° *A. Beringer* (Charlottemburg). — Cette maison a été fondée le 1er mai 1852 par Christian August Beringer. On y fabriqua au début du blanc fixe, des verts solides exempts d'arsenic, des laques à bases d'extraits de bois de teinture, de la coralline et de l'aurine. Plus tard on joignit à ces fabrications celles des laques azoïques et des laques d'alizarine. La maison A. Beringer occupe actuellement 3 chimistes, 3 surveillants, 14 employés et 150 ouvriers. Elle possède deux succursales, l'une à Moscou et l'autre à Paris [3].

9° *Joh. Diedr Bieber* (Hamburg). — Cette maison a été fondée en 1845. Elle fabrique des dérivés iodés et bromés, des drogues pulvérisées des extraits et des teintures. Elle occupe 2 chimistes, 11 employés de bureau et 40 ouvriers [4].

10° *Bonner Bleiweiss und Farbenfabrik Dr Carl Overhage* (Duisdorf près Bonn). — Cette fabrique a été construite et mise en exploitation en 1898-1899. Elle est installée avec les derniers perfectionnements pour une production journalière de 22 000 kilogrammes de céruse. Elle occupe 6 employés, et 845 ouvriers [5].

11° *Chemische Fabrik auf Actien vorm E. Schering* (Berlin). — (Société anonyme au capital de 3 millions de marcs. Directeurs: Dr O. Antrick et Dr J. F. Holtz. Usines à Berlin et à Charlottenburg). — « En 1851 Ernest Schering acheta la pharmacie Schmeisser située rue de la « Chaussée à Berlin. Cette pharmacie à laquelle il donna le nom de « Grüne Apotheke » fut le « point de départ de la fabrique actuelle. » Afin d'obtenir de meilleurs produits, M. Schering construisit en 1853 une petite usine attenante à son laboratoire de pharmacie dans laquelle il se mit à fabriquer des produits pharmaceutiques et photographiques En 1855 il exposa les produits de sa fabrication à l'Exposition Universelle de Paris. Ils y furent fort admirés et valurent à M. Schering une médaille d'argent. L'espace occupé par l'usine devint bientôt insuffisant et, en 1858, M. Schering fut obligé d'acheter deux terrains situés l'un rue de Fenn et l'autre rue Muller et peu après deux autres terrains contigus aux premiers. Il y construisit l'usine actuelle. En octobre 1871 l'entreprise se transforma en une société par actions au capital de 1 500 000 marcs sous la direction de M. Schering. Peu après M. J. F. Holtz fut désigné pour assister M. Schering dans ses fonctions et en 1874 il fut attaché définitivement à l'établissement. A cette même époque la société fonda une succursale à Charlottenburg. A partir de ce moment jusqu'en 1889, date de sa mort, M. Schering s'occupa exclusivement de l'administration de la société et en abandonna la direction à M. J. Holtz. M. J. Holtz occupa la direction jusqu'en 1896, date à laquelle il céda la direction technique à M. O. Antrick et entra dans le conseil d'administration de la société. La production annuelle de la maison dépasse dix millions. Elle fabrique des produits pharmaceutiques et photographiques et divers autres produits. Elle occupe 85 employés et 613 ouvriers [6].

12° *Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell et Sthamer A. G.* (Hamburg) (Société par

(1) Id., p. 67 à 68. — (2) Id., p. 68 à 81. — (3) Id., p. 82. — (4) Id., p. 84. — (5) Id., p. 87.
(6) Id., p. 94 à 96.

actions au capital de 2 500 000 marcs, Directeur : M. E. V. Dieckman). — Cet établissement a été fondé en 1846 sous le nom de Chemische Fabrik in Billwärder von Adolf Jacobi. On y fabriqua au début du chlorure d'ammonium et du camphre raffiné. En 1853 M. Theodor Dill acheta la fabrique et prit M. Bernhardt Sthamer comme directeur technique. Il entreprit la fabrication du nitrate de potassium, des huiles essentielles, du carbonate d'ammoniaque, du soufre, du ferro-cyanure de potassium, du sel d'étain, du borax et du sulfate de soude. En 1865 M. le Dr B. Sthamer et Wilhelm Hell prirent la succession de l'établissement qui prit le nom de Chemische Fabrik in Billwärder Hell et Sthamer. Ils augmentèrent considérablement le chiffre d'affaires de la maison et portèrent la production du nitrate de potasse à 30 000 kilogrammes par jour. A cette époque l'usine occupait dans cette spécialité le premier rang en Europe. Elle fut la première qui convertit le salpêtre du Chili en nitrate de potassium au moyen des sels potassiques. La raffinerie de camphre et de borax fut également agrandie et la maison se mit à fabriquer l'acide carbonique. En 1889 l'établissement fut transformé en société par actions. Enfin en 1897 on construisit un grand atelier de fabrication du bichromate de potassium. L'usine occupe actuellement 6 chimistes, 1 ingénieur, 16 employés de commerce et 300 ouvriers (1).

13° *Chemische Fabrik Gernsheim.* — (Société par actions au capital de 900 000 marcs. Directeur : M. F. Böckel ; chimiste en chef : M. le Dr H. Gross. Cette maison fut fondée en 1871 par M. Emile Saame sous la raison sociale Saame et Cº, à Ludwigshafen s/Rhin. Elle fabriquait à ses débuts exclusivement de l'hydrate de chloral. Quelques années plus tard elle fut achetée par MM. les Dr P. W. Hofmann et Otto Schœtensack, et désignée sous la raison sociale de « Hofmann et Schoetensack ». Ces messieurs ajoutèrent à l'ancienne fabrication celle des acides, des produits intermédiaires de la fabrication des couleurs d'aniline et des produits pharmaceutiques. En 1881 l'établissement fut transformé en société par actions sous la raison sociale : « Chemische Fabrik vorm. Hoffmann et Schoetensack ». Enfin en 1899 il fut transféré à Gernsheim après que son terrain de Ludwigshafen eut été vendu à la Badische Anilin et Sodafabrik, et prit dès lors le nom de Chemische Fabrik Gernsheim. Il occupe actuellement 18 employés et 75 ouvriers (2).

14° *Chemische Fabrik Griesheim « Elektron ».* — (Société anonyme au capital de 9 millions de marcs). — Cette maison a son siège social à Francfort s/le-Main. Elle fabrique ses produits dans son usine de Griesheim et dans ses succursales de Küppersteg, de Mainthal, de Bitterfeld et de Rheinfelden. Elle a été fondée en 1856 au capital de 200 000 florins sous la raison sociale : « Frankfurter Actiengesellschaft für landwirtschaftlich chemische Fabrikate » et fut une des premières à fabriquer les engrais chimiques. En 1858 elle entreprit la fabrication de la soude Leblanc. Le 31 décembre 1862 elle porta son capital social à 400 000 florins. En 1863 elle se mit à fabriquer l'acide sulfurique. Puis, le 24 août de cette même année l'établissement prit le nom de « Chemische Fabrik Griesheim » in Frankfurt s/Mein et son capital social fut porté à 500 000 florins.

En 1864 la Chemische Fabrik Griesheim entreprit la régénération du soufre des charrées de soude, et en 1865 le grillage des pyrites de Westphalie. En 1871 elle porta son capital social à 800 000 marcs et en 1872 à 1 800 000 marcs. En 1877 elle remplaça les pyrites de Westphalie par les pyrites de Rio Tinto. En 1881 elle entreprit la fabrication de l'aniline et de ses analogues. En 1884 elle porta son capital social à 2 700 000 marcs. En 1886 elle fonda à Kinsbourg une usine pour la fabrication des acides minéraux. En 1888 elle entreprit la fabrication des sels de chrome, en 1889 celle des acides azotique et sulfurique et celle des explosifs dans son usine de Spandau et elle porta son capital social à 4 millions de marcs. En 1890 elle parvint à résoudre le problème de la décomposition électrolytique des chlorures alcalins, et en 1893 elle fonda une société par action : la « Chemische Fabrik Elektron » pour l'exploitation industrielle de cette réaction. — En 1896 la Chemische Fabrik Griesheim entreprit la fabrication du phosphore blanc et du phosphore rouge. En 1897 elle fusionna avec l'usine de produits chimiques de Mainthal qui s'occupait spécialement de la fabrication des dérivés chlorés inorganiques, et le capital de la société fut porté à 6 millions de marcs. Enfin en 1898 la Chemische Fabrik Elektron fut réunie à la Chemische Fabrik Griesheim qui prit le nom de « Chemische Fabrik Griesheim Elektron » et le capital social fut porté à 9 millions de marcs.

Les usines de Griesheim de Bitterfeld et de Rheinfelden fabriquent actuellement, par le procédé de Griesheim, les alcalis caustiques, le chlorure de chaux, le chlore liquide et l'hydrogène. — Le personnel de la Société se compose de 150 techniciens et commerçants et de 2 300 ouvriers (3).

15° *Chemische Fabrik von Heyden.* — Radebeul Dresden (Société par actions au capital de 5 millions de marcs, directeur général : Dr C. Kolbe). — Cette maison a été fondée en 1874, par le Dr F. von Heyden, dans le but de fabriquer industriellement l'acide salicylique, par le procédé synthétique de feu le Prof. Dr C. Kolbe, de Leipzig. Le Dr von Heyden dirigea l'usine jusqu'en 1885. — Depuis cette époque, elle est sous la direction du Dr Carl Kolbe. Elle fabrique

(1) Id., p 96 à 98. — (2) Id., p. 98 à 99.

des produits pharmaceutiques, des produits intermédiaires de la fabrication des matières colorantes, des parfums synthétiques et des édulcorants. — Elle occupe 80 employés et 700 ouvriers (1).

16° *Chemische Fabrik E. de Haën.* — List vor Hannover. — Cet établissement a été fondé en 1861, par M. E. de Haen. On y fabrique de nombreux produits pharmaceutiques et la majeure partie des produits destinés aux usages techniques. Un laboratoire d'analyses et de recherches est mis gracieusement à la disposition des clients de la maison. Le personnel de l'établissement se compose de 50 employés et de 350 ouvriers (2).

17° *Chemische Fabrik Rhenania.* — Aachen (Société par actions au capital de 6 millions de marcs, directeurs : MM. Robert et Max Hasenclever). — « En 1840, le pharmacien Dr Friedrich Wilhelm Hasenclever s'établit à Aix-la-Chapelle et monta à côté de sa pharmacie, un laboratoire où il fit des analyses, de l'encre à marquer le drap et des conférences sur la chimie expérimentale ». A la même époque, l'exploitation de la calamine dans les environs d'Aix-la-Chapelle, prit un accroissement considérable et M. Max Braun, directeur de la Société de la Vieille Montagne, pria le pharmacien Hasenclever d'exécuter les analyses dont il avait besoin pour transformer l'exploitation minière. Puis de concert avec l'ingénieur belge E. Godin, MM. Hasenclever et Braun, fondèrent en 1852, dans les environs de Stolberg, une usine de produits chimiques, sous la raison sociale Hasenclever et Cie. En 1856, elle fut transformée en Société par actions sous la raison sociale « Chemische Fabrik Rhenania ». Le Dr Fr. Wilhelm Hasenclever, remplit jusqu'à sa mort survenue en décembre 1874, les fonctions de directeur général de la Société. Depuis cette époque son fils occupe la direction générale. M. Max Braun, resta jusqu'à sa mort membre du Conseil d'Administration. Enfin, M. Eugène Godin resta directeur technique jusqu'en 1864, date à laquelle M. Robert Hasenclever lui succéda dans ses fonctions. Au début la Chemische Fabrick Rhenania s'occupa presque exclusivement de la fabrication de la soude. Jusqu'en 1880, 70 à 80 °/0 des bénéfices de la Société provenaient de cette fabrication et pendant le cours de l'année 1888, elle produisit 10 000 tonnes de soude. Le développement de la fabrication de la soude à l'ammoniaque changea la situation. La Société se mit alors à s'occuper plus spécialement de la fabrication de l'acide sulfurique à partir des gaz dégagés dans le grillage des blendes. L'invention du grilloir à blendes Eichhorn Liebig, qui fut établi en premier lieu à Stolberg donna à cette fabrication une nouvelle impulsion. Dans la suite la Société fut également la première à appliquer en Allemagne le procédé Hargreaves (transformation du chlorure de sodium en sulfate de soude à l'aide des gaz dégagés dans le grillage des blendes), le four mécanique tournant anglais et le procédé Deacon qu'elle a notablement perfectionné. Elle possède actuellement quatre usines (à Stolberg, à Oberhausen, à Rheinau et à Dortmund). Elle occupe 75 employés et 1 200 ouvriers (3).

18° *Deutsche Gelatinfabriken* (Höchst a/Main et Schweinfurt a/Main).— (Société anonyme par actions au capital de 1 500 000 marcs).— Cette Société a été formée par fusion de la maison Ch. W. Heinrichs (fondée à Höchst en 1866) avec la maison F. Drescher (fondée à Schweinfurt s/Main, en 1875. La maison Henrichs a été la première à fabriquer la gélatine pure pour plaques photographiques. La valeur de la production annuelle de la société s'élève à 1 500 000 marcs environ. Elle occupe 20 employés, 1 chimiste et 300 ouvriers (4).

19° *Duisburger Kupferhütte* (Société anonyme par actions au capital de 2 400 000 marcs). Cette maison a été fondée en 1875. Elle occupe actuellement 700 personnes. Elle fabrique du cuivre raffiné, du fer brut, de l'argent, de l'or et du plomb pulvérulents (5).

20° *Fabrik chemischer Præparate von Dr Richard Sthamer* (vorm Sthamer Noack et Co), (Hamburg).— Cette maison fondée en 1865, fut exploitée jusqu'en 1885 par une autre maison, puis transmise à la Société actuelle. Cette Société s'est occupée au début spécialement de la fabrication des préparations d'alcool, du chloroforme, de la strychnine et de la rectification du méthylène brut. En 1888, elle créa une succursale à Freihafen. Depuis elle s'est mise également à fabriquer l'hydrate de chloral, l'acide benzoïque, la benzaldéhyde et les nitrates de thorium et de cerium. Elle occupe dans ses usines de Billwärder et de Freihafen, 12 employés et 55 ouvriers (6).

21° *Farbenfabriken vorm Friedrich Bæyer et Co* (Elberfeld). — (Société anonyme par actions de 20 millions de marcs (dont 8 000 000 en obligations). — La maison Fr. Bæyer, a été fondée en 1850, et transformée successivement en Société Friedrich Bæyer et Co en 1860 et en Société anonyme « Farbenfabriken vorm Friedrich Bæyer et Co en 1881 ». Au début elle ne s'occupait que de la vente des colorants naturels (indigo, etc.), puis elle entreprit en 1860, la fabrication des colorants artificiels et en particulier de la fuschine. En 1871, elle y joignit la fabrication de l'alizarine et de ses analogues et depuis une quinzaine d'années, elle fabrique également divers produits pharmaceutiques. En 1891, elle fit l'acquisition de la fabrique d'alizarine du Dr C. Leverkus, à Leverkusen et transféra ensuite peu à peu ses différentes fabrications d'Elberfeld, à

(1) Id., p. 101 à 106. — (2) Id., p. 106 à 107. — (3) Id., p. 107 à 110. — (4) Id., p. 111 et 113.
(5) Id., p. 114 et 115. — (6) Id., p. 117 à 118.

Leverkusen. Actuellement cette usine fabrique également diverses matières premières (acide sulfurique, etc.). La Société possède en outre des succursales à Barmen, à Schelploh, à Moscou et à Flers, par Croix (Nord). Elle occupe 145 chimistes, 27 ingénieurs, 148 techniciens, 500 employés de commerce et 4 200 ouvriers (1).

22° *Farbwerk Mühlheim vorm A. Leonhardt et C°* (Muhlheim a/Main et Lyon). — (Société anonyme par actions au capital de 3 200 000 marcs, dont 2 100 000 en actions). — Cette maison a été fondée en 1879, par August Leonhardt et son fils le directeur actuel M. Ernst Leonhardt. En 1883, M. Paul Hoffmann et en 1890, M. le Dr Fritz Hallgarten, y entrèrent comme associés. En 1895, la maison a été transformée en Société anonyme par actions. Elle occupe 450 personnes. Elle fabrique des matières colorantes et les produits intermédiaires de leur fabrication (2).

23° *Farbwerke vorm Meister Lucius et Brüning* (Höchst a/Main). — (Société anonyme par actions au capital de 17 millions de marcs. — Cette maison a été fondée en 1862, sous la raison sociale Meister Lucius et C°, par MM. Wilhelm Meister, le Dr Eugen Lucius et L. August Muller et avec le concours de M Adolph Brüning, qui devait remplir le rôle de directeur associé. En mars 1863, la petite usine de la Société construite à Höchst sur les bords du Main, put être mise en exploitation et l'on se mit à y fabriquer de la fuchsine et du vert à l'aldéhyde. En 1863, M. A. de Ridder le directeur commercial actuel entra dans la Société. Fin 1864, M. August Muller cessa de faire partie de la Société et M. Adolph Brüning y entra comme associé. L'ancienne raison sociale d'abord conservée fut changée à la fin de l'année en 1867, en « Meister Lucius et Brüning ».

C'est de cette époque que date le développement rapide de toute l'entreprise. En 1869, M. le Dr Charles Kœnig entre dans l'affaire et l'on commença, la même année à construire à 1 kilomètre de l'usine de fuchsine primitive une fabrique d'aniline et l'année suivante une usine pour la production de l'alizarine, par le procédé de Græbe et Liebermann modifié par Riese. Cette nouvelle usine était située à proximité de la fabrique d'aniline. Le centre de l'usine était ainsi déplacé. La Société se décida par suite à abandonner complètement l'emplacement primitif et à transférer ses ateliers dans de nouveaux bâtiments, qui furent achevés en 1874. Dans la suite la Société se mit également à fabriquer l'éosine, le vert malachite et les couleurs azoïques. A la suite de ces agrandissements continuels, la consommation des acides avait acquis une si grande importance qu'il devint difficile de se les procurer en quantités suffisantes. La Société se décida par suite à construire en 1880, une fabrique d'acides. Cette même année, la Société fut transformée en Société anonyme sous la raison sociale Farbwerke vorm Meister Lucius et Brüning. En 1892, elle fonda une station bactériologique pour la production de la tuberculine de Koch et du sérum antidyphtérique de Behring. Elle fabrique en outre depuis quelques années divers produits pharmaceutiques (l'antipyrine Knorr notamment). Elle possède actuellement deux succursales à Creil (France) et à Moscou (Russie) et occupe 129 chimistes, 36 ingénieurs, 211 employés de bureau, 121 surveillants et 3 434 ouvriers (3).

24° *Walther Feld et C°* (Hœnningen a/Rhin). — (Société à responsabilité limitée). — Cette maison a été fondée en 1890. Elle occupe 250 ouvriers et fabrique les acides minéraux (sulfurique chlorhydrique et azotique) le sulfate de soude, les carbonates de baryum et de strontium et l'hydrate de strontium (4).

25° *H. Flemming* (Kalk bei Köln). — Cette usine fondée en 1875, s'occupe de la préparation des dérivés de la glycérine, du noir animal et des sels de guanidine. Elle a en outre imaginé un nouveau procédé de fabrication du cyanure de potassium. Son personnel se compose de 2 employés et de 8 ouvriers (5).

26° *Gademann et C°* (Schweinfurt a/Main). — (Usines à Schweinfurt et à Niederwern). (Propriétaires : MM. C. Gademann et Alfred von Berg). — Cette maison a été fondée en 1792. Elle fut la première à fabriquer la céruse et le blanc de Krems en Bavière. Plus tard elle s'occupa également de la fabrication du vert de Schweinfurt, des couleurs de chrome et des laques rouges. Actuellement sa principale fabrication est celle du blanc de lithopone. Son personnel se monte à 100 personnes environ (6).

27° *Jacob Gœbel*, Siegen (Westphalie). — Cette maison fondée en 1805, par Jacob Gœbel, passa dans la suite à son fils, puis à son petit-fils. Elle s'occupe dans ses deux usines de Siegen de la fabrication des divers genres de gélatine. Son personnel s'élève à 40 personnes environ (7).

28° *Th. Goldschmidt* (Essen s/Ruhr). — Cet établissement a été fondé en 1847, par le père des propriétaires actuels, le chimiste Théodor Goldschmidt, mort en 1875. Elle se rattachait à la fabrique d'impressions sur tissus de coton de R. Goldschmidt u. Söhne et fournissait à cette mai-

(1) Id., p. 118 à 129. — (2) Id., 133 à 142. — (3) Id., p. 142. — (4) Id., p. 142. — (5) Id., p. 144.
(6) Id., p. 145.

son les mordants et les épaississants dont elle avait besoin. En 1882, le Dr Karl Goldschmidt prit en main la direction de l'usine et s'adjoignit en 1888 son frère le Dr Hans Goldschmidt.

Ils agrandirent rapidement l'établissement et y introduisirent la fabrication en grand des chlorures de phosphore et du chlorure de zinc. « De 1889 à 1891, ils reconstruisirent leur usine, en l'agrandissant considérablement, et y montèrent la fabrication du phosphate de soude, du chlorure d'acétyle, de l'anhydride acétique, de la benzaldéhyde et de l'acide benzoïque ». Les expériences du Dr Hans Goldschmidt sur la production des métaux réfractaires exempts de carbone, tels que le chrome et le manganèse, furent le point de départ de ses nombreuses découvertes, relatives à l'obtention des hautes températures par combustion de l'aluminium. Il basa sur ses travaux un nouveau procédé d'obtention des métaux réfractaires qu'il breveta dans divers pays et pour l'exploitation duquel la maison Th. Goldschmidt fonda en 1897, la Société à responsabilité limitée : « Chemische Thermo Industrie » dont le siège est à Essen. Cette maison occupe 11 employés et 19 ouvriers. Quand à la maison mère « Th. Goldschmidt » son personnel se compose de 25 employés et de 300 ouvriers (1).

28° *J. Hauff et Co* (Feuerbach Stuttgart). — (Société à responsabilité limitée au capital de 1 000 000 de marcs). — Cette maison a été fondée en 1870, par le père du directeur actuel. Elle était destinée à la préparation des graisses. Plus tard on substitua à cette fabrication celle des acides phénique et salicylique. En 1881, la maison se tourna vers la fabrication des sulfocyanures et des préparations spéciales pour la teinture et l'impression. Enfin en 1889, elle entreprit également la fabrication des nitrophénols et des nouveaux développateurs photographiques. Elle occupe actuellement 14 employés et 130 ouvriers (2).

29° *Heidelberger Gelatine fabrik Stœss et Co* (Ziegelhausen près Heidelberg).— Cette maison fondée en 1888, s'occupe de la fabrication des diverses sortes de gélatines. Les sociétaires et directeurs étaient attachés précédemment à une fabrique du même genre (3).

30° *Gebr. Heyl et Co* (Charlottenburg, près Berlin). — Cette usine a été fondée à Berlin, en 1833, par Ernest Édouard Heyl. Plus tard elle fut transférée à Charlottenburg. Après le décès de M. Georg. Friedrich Heyl fils du fondateur de la maison, elle fut transformée en Société à responsabilité limitée. Elle prépare actuellement des couleurs minérales et quelques produits chimiques (sels de manganèse et d'aluminium, etc). Elle occupe 4 chimistes, 15 employés et 120 ouvriers. Elle possède une succursale à Reval (Russie), « la Revaler chemiste Fabrik Richard Meyer » (4).

31° *Benno Jaffé et Darmstœdter* (Usines à Charlottenburg, à Berlin et à Martinikenfelde). — Cette maison qui occupe 7 employés et 33 ouvriers, possède une fabrique de glycérine, fondée en 1867, une fabrique d'ammoniaque, fondée en 1873, et une fabrique de lanoline, fondée en 1885. Cette dernière usine est située à Martinikenfelde, près Berlin (5).

32° *Kalle et Co* (Biebrich s/Rhein). — La maison Kalle et Cie, a été fondée en 1863, comme Société en commandite, par MM. Wilhelm et Alexandre Kalle. La maison se composait au début d'un comptable et de trois ouvriers et fabriquait exclusivement la fuchsine et les bleus solubles à l'alcool. Plus tard elle se mit également à fabriquer les violets et les verts dérivés du triphénylméthane En 1875, elle entreprit la fabrication des azoïques. Cette fabrication acquit une importance considérable à la suite de la découverte de l'écarlate de Biebrich, par le professeur Dr R. Nietzki. En 1889, la maison installa la fabrication des rosindulines. Enfin en 1892, elle lança le sel d'indigo. La maison Kalle fabrique en outre divers produits pharmaceutiques (oréxine, hétol-dormiol, etc.). Elle possède deux succursales, l'une à New-York et l'autre à Varsovie. Elle occupe 108 employés et 490 ouvriers (6).

33° *Kast et Ehringer* (Stuttgard). — Cette maison fondée en 1865, a été transformée le 28 mai 1898, en Société à responsabilité limitée. Son usine de Feuerbach, près Stuttgart occupe 58 employés et 90 ouvriers. La fabrication comprend les encres et les vernis divers (7).

34° *Kölner Russfabrik* (Albert Bente, Cologne). — Cette maison fondée en 1898, possède actuellement quatre usines qui occupent 30 personnes. Elle fabrique les différents genres de noir de fumée (8).

35° *Kœnigswarter et Ebell* (Linden et Hannover). — Cette maison a été créée en 1884. Elle occupe actuellement 120 employés. Elle fabrique des produits chimiques destinés aux usages techniques. En 1892, après avoir surmonté les nombreuses difficultés occasionnées par un procès de brevet, elle est devenue concessionnaire générale, pour les États continentaux européens de la Société « Aluminium Co » de Londres et d'Olbury (fondée par Sir Henry Roscöe et H. Y. Castner) et elle vend depuis lors, le peroxyde de sodium fabriqué par la Société en question (9).

36° *Gebrüden Kœpff Gelatinfabrik* (Gœppingue et Heilbronn). — Cette maison a été fondée en 1880. Elle occupait à ses débuts dix ouvriers. Actuellement son personnel se compose de deux

(1) Id., p. 110 et 147. — (2) Id., p. 151 et 152. — (3) Id., p. 153. — (4) Id., p. 159 et 160.
(5) Id., p. 161. — (6) Id., p. 163 à 169. — (7) Id., p. 169. — (8) Id., p. 171. — (2) Id., p. 174.

directeurs, d'un chimiste, de 7 employés de commerce et de 230 ouvriers et sa production annuelle atteint 4 millions de kilogrammes [1].

37° *Rudolph Kœpp et C°* (Œstrich). — Cet établissement a été fondé en 1861, par feu M. Rudolph Kœpp. Il ne s'occupa à ses débuts que de la fabrication de l'acide oxalique et des oxalates. En 1888, on y entreprit la fabrication des sels de chrome et d'antimoine et en 1891, on lui créa une succursale à Schierstein a/Rhein, spécialement destinée à la fabrication de l'acide fluorhydrique. Son personnel se compose de 5 chimistes, de 9 employés de commerce et de 250 ouvriers [2].

38° *Künheim et C°* (Berlin). — En 1831, le Dr Ludwig Künheim entreprit à Berlin-Münzstrasse la fabrication du vinaigre et des extraits pour l'industrie textile. Quelques années plus tard en 1834, le commerçant S. H. Künheim acheta un terrain sur le Kreuzberg, près de Berlin et y continua avec son fils la fabrication en question sous la raison sociale S. H. Künheim. En 1838, le Dr Wagenmann devint associé de la maison et la raison sociale changée en « Künheim et C° ». Trois ans après Wagenmann se retira et en 1848, L. Künheim devint seul propriétaire de l'usine. Après avoir eu à lutter contre de nombreuses difficultés, l'usine prit un rapide développement. En 1865, le Dr Hugo Künheim fils unique du Dr Ludwig Künheim entra dans l'affaire de son père, et,pendant près de vingt ans il dirigea seul l'établissement. En 1870, il acheta à Niederschönweide un vaste terrain où il transféra successivement la fabrication de l'acide sulfurique et celle du sulfate d'ammoniaque, puis en 1883, l'ensemble de ses fabrications.

Il construisit également une succursale à Grube Ilse (Basse Lusace) pour la fabrication de l'acide oxalique et de ses sels, du carbonate de potasse et du carbure de calcium. Après la mort de M. Hugo Künheim, survenue le 23 mars 1897, la direction de l'établissement a été confiée à d'anciens employés de la maison. Il occupe actuellement 11 chimistes, 2 ingénieurs, 27 commerçants, 34 contre-maîtres et 700 ouvriers [3].

39° *Dr C. L. Marquart* (Bonn s/Rhein). — (Usine à Beuel a/Rhein). — Cette usine a été fondée en 1848, par le Dr Ludwig Clamor Marquart. Elle se développa rapidement et fut confiée en 1880, aux deux fils du fondateur. Quelques années plus tard ils se séparèrent et Dr Joh Schulte prit la direction technique de l'usine. En 1887, le Dr Kolliker lui succéda dans ses fonctions et devint en 1898 propriétaire de l'usine. Il fabrique des sels minéraux et divers produits pharmaceutiques et occupe 18 employés et 60 ouvriers [4].

40° *E. Matthes et Weber* (Duisburg a/Rhein). — Les établissements E. Matthes et Weber ont été fondés en 1837 à Duisbourg, par MM. Matthieu, Elie Matthes et Carl August Weber et la maison Friedr. Curtius. En 1862, ils s'agrandirent d'une seconde usine beaucoup plus vaste que l'usine primitive et dans laquelle on transféra peu à peu les différentes fabrications. Les établissements E. Matthes et Weber fabriquèrent au début de la soude Leblanc ; dans la suite ils fabriquèrent également de la soude à l'ammoniaque. Ils occupent actuellement 250 ouvriers [5].

41° *E. Merck* (Darmstadt). — Depuis 1668, la famille Merck possédait à Darmstadt la pharmacie de l'Ange. En 1831, Henrich Emanuel Merck créa à côté de sa pharmacie une petite usine où il entreprit la recherche et la préparation des alcaloïdes, puis vers 1850, il se mit également à fabriquer l'acide pyrogallique, l'acide gallique, le tannin et le nitrate d'argent. A sa mort survenue en 1855, le personnel de son usine se composait de 60 ouvriers et employés. Ses trois fils Karl, Georg et Wilhelm Merck se partagèrent ensuite la direction de l'entreprise. En 1862, ils se mirent à fabriquer l'oxalate de cerium et quelques dérivés du cæsium et du rubidium. En 1870, ils agrandirent considérablement leurs fabrications de réactifs purs et de produits destinés aux usages microscopiques et industriels. En 1874, ils entreprirent la fabrication de l'acide salicylique. En 1883, ils fondèrent une succursale à Londres, quelques années plus tard une à New-York et en 1893, ils achetèrent la fabrique de produits chimiques Trommsdorf d'Erfurt. Enfin, ils viennent il y a quelques mois de fonder une succursale à Moscou. Ils occupent 200 employés et 800 ouvriers [6].

42° *Nitritfabrik Goldschmidt et C°* (Cœpenick, près Berlin). — Cette usine fondée en 1897, fabrique le nitrite de sodium et les formiates par des procédés trouvés par l'un des propriétaires de l'usine le Dr Goldschmidt [7].

43° *K. Oehler* (Offenbach a/Mein). — Cette maison qui occupe actuellement 80 employés et 450 ouvriers a été fondée en 1842, par M. le Dr E. Sell. C'était au début une distillerie de goudron. En 1850, M. Karl Oehler en fit l'acquisition et joignit à l'ancienne fabrication celle des apprêts des mordants et du carmin d'indigo. Quelques années plus tard il installa un moulin broyeur à bois de teinture et entreprit la fabrication des extraits tinctoriaux et des laques ; puis en 1866, il commença à fabriquer les couleurs d'aniline. A la même époque M. Oehler entreprit également la fabrication industrielle de l'aniline. Abandonnée dans la suite cette fabrication fut reprise en 1883 et est aujourd'hui la plus importante de l'usine [8].

---

(1) Id., p. 175. — (2) Id., p. 176. — (3) Id., p. 176 à 179. — (4) Id., p. 180. — (5) Id., p. 182.
(6) Id., p. 182 à 186. — (7) Id., p. 186. — (8) Id., p. 188 à 192.

44° *Th. Pyrkosch chemische Werke « Ceres »*, (Ratibor). — Cette usine a été fondée en 1874. Elle fabrique les acides sulfurique et azotique, les superphosphates, la colle forte, la graisse d'os, etc. Elle occupe 18 employés et 220 ouvriers (1).

45° *Gustav Rhodius* (Burgbrohl-Rheinland). — Cette maison a été fondée en 1867, par Gustav Rhodius. Elle utilise l'acide carbonique qui se dégage du sol sur les bords du Rhin. Au début sa fabrication se limitait à celle du bicarbonate de soude et de la potasse pure. En 1890, elle a entrepris également la fabrication des composés magnésiens. Elle utilise annuellement 300 tonnes de soude calcinée à 98-99 $^0/_0$, 250 tonnes de potasse calcinée à 96-97 $^0/_0$ et 180 tonnes de magnésite calcinée et de dolomie (2).

46° *Salzwerk Heilbronn*, (Société anonyme au capital de 3 millions de marcs). — Cette maison a été fondée en novembre 1883, dans le but d'exploiter les gisements de sel trouvés à Heilbronn, en 1880. Elle produit du sel gemme, du sel de cuisine et du sel dénaturé. Elle occupe 2 techniciens, 2 ingénieurs, 8 employés de commerce et 300 ouvriers (3).

47° *Sauerstoffabrik* (Berlin). — En 1851, Boussingault imagina un procédé de séparation de l'oxygène de l'air basé sur l'emploi de l'oxyde de baryum. Ce procédé présentait un grave inconvénient. Au bout de quelques temps l'oxyde de baryum devenait passif et par suite inutilisable. En 1884, les frères Brin découvrirent les causes de cet inconvénient et modifièrent en conséquence le procédé Boussingault. En 1886, une fabrique fut fondée à Londres pour l'exploitation de leur procédé. Puis, en 1890, le Dr Theodor Elkan devint concessionnaire du procédé Brin pour l'Allemagne et fonda à Berlin, une usine pour la production de l'oxygène : « la Sauerstofffabrik Theodor Elkan » qui fut transformée en 1890, en Société à responsabilité limitée sous la raison sociale actuelle. A côté de l'oxygène, la Société livre également au commerce de l'hydrogène, de l'azote pur et du protoxyde d'azote comprimés à 100-110 atmosphères (4).

48° *Ernst Schliemann* (Exportceresinfabrik), (Hamburg). — Cette maison fondée en 1892, par Ernst Schliemann a été transformée en 1898, en Société à responsabilité limitée au capital de 400 000 marcs. Elle occupe un chimiste, un contre-maître, un machiniste, deux employés et 100 ouvriers (5).

49° *Theodor Schuchardt* (Görlitz). — Cette maison qui occupe actuellement 25 employés et 880 ouvriers a été fondée en 1865, par Th. Schuchardt à Muscau. Installée au début dans un local loué, elle fut transférée au mois de novembre de la même année à Görlitz. Elle y fabriqua au début des préparations scientifiques. En 1866, M. Th. Schuchardt acheta une machine à vapeur et une chaudière et depuis cette époque jusqu'en 1880, il agrandit constamment son usine. En outre, à côté des préparations scientifiques, il se mit également à fabriquer des oxydes métalliques pour la verrerie et la céramique et des produits photographiques et pharmaceutiques. Après sa mort survenue en 1892, l'usine fut achetée par son gendre M. le Dr Albert Weil (qui en était auparavant le directeur technique). En 1895, celui-ci entreprit la fabrication des produits chimiques pour l'éclairage au gaz par incandescence. Cette fabrication prit rapidement une si grande extension qu'en 1898, M. Albert Weil fut obligé de fonder à Oederan une nouvelle usine où l'on traite journellement de 500 à 800 kilogrammes de sable monazite (6).

50° *FritzSchulz jun* (Leipzig). — Cette fabrique de produits chimiques techniques a été fondée en juin 1878 par Friedrich Adolf Schulz. Elle consomme annuellement pour l'emballage de ses produits 40 millions de boîtes de fer blanc. Elle occupe 40 employés et 400 ouvriers (7).

51° *G. Siegle et Cº* (Stuttgart). — Cette maison fondée en 1848 sous le nom de Heinrich Siegle a été réunie en 1873 à la Badische Anilin und Sodafabrik. Redevenue indépendante en 1889, elle a été transformée en 1898 en société à responsabilité limitée. Elle fabrique des couleurs minérales et des laques et occupe 44 employés et 166 ouvriers (8).

52° *Stassfurter chemische Fabrik vorm. Vorster und Grünberg* (Stassfurt) (Société anonyme par actions au capital de 3 millions de marcs). — Directeur général M. le Dr B. Bernhardi). Cette société a été fondée en 1871 au capital de 1 590 000 marcs. En 1881 elle acheta l'usine que la maison Joseph Townsend de Glasgow possédait à Stassfurt elle se mit à participer à l'exploitation des mines de sels potassiques : la Gerwerkschaft Ludwig II et son capital social fut porté à 3 millions de marcs, En 1890 elle construisit une usine d'acide sulfurique, en 1893 une usine de cyanure de potassium, et en 1898 une usine d'acide oxalique et de sykorine. Elle occupe actuellement 4 directeurs, 5 chimistes, 8 employés de laboratoire, 11 employés de bureau et 450 ouvriers (9).

53° *Strassburger Gelatinfabrik* (Strasbourg). — (Société en commandite au capital de 400 000 marcs). Cette usine a été créée en 1895 dans le but de transformer en gélatine les déchets des tanneries de veau de Barr. Depuis elle fabrique également de la colle de peau de bœuf et de la colle d'os. Elle occupe 1 directeur, 2 employés, 3 contremaîtres, 20 ouvriers, et 850 ouvrières (10).

---

(1) Id., p. 192. — (2) Id., p. 194. — (3) Id., p. 195 et 196. — (4) Id., p. 196 à 197.
(5) Id., p. 197 à 198. — (6) Id., p. 198 à 200. — (7) Id., p. 200. — (8) Id , p. 201 à 203.
(9) Id., p. 203 à 205. — (10) Id., p. 205.

54° *Tropon* (Berlin, Muhleim-s/Rhin et Bellegarde-s/Valserine). — Société à responsabilité limitée au capital de 3 millions de marcs. Cette maison, fondée en 1897 fabrique une substance alimentaire le « Tropon », pour la préparation de laquelle elle utilise des fibres de viande et de légumineuses. Elle occupe 250 personnes ([1]).

55° *Verein f. chemische Industrie in Mainz* (Société par action au capital de 3 millions de marcs). — Cette société a été fondée en 1865 par la réunion des usines de carbonisation de Mombach près Mayence, de Lorch-s/Rhin, de Brucken près Birkenfeld, de Laufach (Bavière) et de Wittichen (Grand Duché de Bade). En 1869 elle fit l'acquisition de l'usine d'Oeventrop (Westphalie) et en 1870 de celle de Friedrichshütte (Hesse). — En 1873 elle transféra son bureau central de Mayence à Francfort-s/le-Mein et en 1883 elle créa une nouvelle usine à Sosnovice (Pologne) pour la fabrication des acides acétique et sulfurique, du chlorure de chaux. du chloroforme et de la soude caustique. Elle occupe 48 employés et de 7 à 800 ouvriers ([2]).

56° *Vereinigte Schwarzfarwerke* (Oberwalluf). — M. le Dr Dietrich et M. le Dr Brockhues ont réuni sous cette raison sociale les fabriques de noir d'Oberwalluf, de Dürckheim, d'Erpholzheim et de Birkenau. Ils occupent à Oberwalluf 6 employés, 6 chefs de fabrication et 70 ouvriers ([3]).

57° *Verkaufssyndicat der Kaliwerke Stassfurt.* — Ce syndicat se compose de vingt et une maisons qui exploitent toutes les gisements salins des environs de Stassfurt. La plus ancienne d'entre elles, la Kœnigliche Berginspection Stassfurt » a été établie sur une saline qui appartenait primitivement au duc d'Anhalt et qui fut vendue en 1797 au gouvernement prussien. Après avoir, en 1843, établi par des sondages la présence d'un puissant gisement de sel gemme à la profondeur de 256 mètres, elle commença en 1852 le percement de deux puits : « le puits Manteuffel et le puits » von der Heydt ».

Quelques années plus tard en 1857 le fisc d'Anhalt fit creuser un puit à Léopoldshall. Dans la suite onze autres maisons furent successivement fondées pour l'exploitation des mines de Stassfurt :

La « Consolidierte Alkaliwerke Actiengesellschaft für Bergba und chemische Industrie » (Westeregeln) fondée en 1871 (puits et fabriques à Westeregeln et à Tartun). — La « Salzbergwerk Neu Stassfurt », fondée en 1877 (Loederbourg) puits et fabriques à Loederbourg et à Bitterfeld. — La « Gewerkschaft Ludwig II » (Stassfurt) fondé en 1891. — Les « Kaliwerke Ascherleben » fondés en 1882 (puits et fabriques à Ascherleben, Schmidtmanshall et Gr-Schierstedt. — La « Vienenburger Kalisalzwerk der Gewerkschaft Hercynia » Vienenbourg, fondée en 1884 (puits à Vienenbourg et Langelsheim. — Les « Deutsche Solvaywerke » (Bernbourg-s/Saale) fondés en 1885 (puits et fabriques à Bernbourg Roschwitz, Ploemntiz, Osternienbourg, Saaralben et Wyhlen). — L' « Actiengesellschaft Thiederhall » fondée en 1885 (puits et fabrique à Thiede, la « Gewerkshaft Wilhelmshall » fondée en 1887 (puits et fabrique à Anderbeck) la « Gewerkschaft Glückauf (Sonderhausen) fondée en 1893 (puits et fabrique à Stockhausen, la « Gewerkschaft Hedwigsbourg (Neindorf) fondée en 1875 (puits à Neindorf) et la « Gewerkschaft Burbach (Beendorf), fondée en 1897.

En outre les maisons suivantes s'occupent spécialement du traitement des sels de potasse extraits : « la « Chemische Fabrik Kalk » à Leopoldshall fondée en 1861, la « Chemische Fabrik Fr Müller à Eisleben fondée en 1862 (fabriques à Léopoldshall et à Neuglück), la « Chemische Fabrik Harburg Stassfurt vorm Thöre et Heydtmann » (Harbourg-s/l'Elbe) fondée en 1870 (fabrique à Stassfurt), la « Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster et Grünberg » Stassfurt fondée en 1871, les « Vereinigte Chemische Fabriken Léopoldshall » fondées en 1872 (fabriques à Leopoldshall et à Gr. Mühlingen), la « Chemische Fabrik auf Actien Concordia » (Leopoldshall) fondée en 1872, les fabriques « Maigatter Green et C° » de Leopoldshall fondées en 1872 et les fabriques Beit et C° (Hamburg et Stassfurt) fondées en 1876 et agrandies en 1881. L'ensemble de ces diverses usines occupe 818 employés et 15570 ouvriers ([4]).

58° *Adalbert Vogt et C°* (Berlin). — Cette fabrique de produits chimiques techniques a été fondée en 1869. Elle occupe 12 employés et 100 ouvriers ([5]).

59° *Vogtenberger et Fœhr* (Feuerbach Stuttgart). — Cette maison a été fondée en 1874. Elle fabrique le tannin, l'acide gallique, le pyrogallol, les dérivés stanneux et stanniques et le borol. Elle occupe 45 employés et ouvriers ([6]).

60° *Dr F. Wilhelmi* (Leipzig Reudnitz). — Cette usine a été construite en 1869. Elle s'occupa au début de la fabrication de la benzaldéhyde à partir du chlorure de benzyle. Elle joignit successivement à cette fabrication, celle du sulfite de soude, du bisulfite de soude et des sels de manganèse. En 1876 elle entreprit l'extraction des colorants naturels (alcanine, bixine, chlorophyle. Enfin dans ces dernières années elle s'est mise à fabriquer l'acétine (triacétylglycériue) les palmitates d'aluminium et de cuivre, les résinates de cuivre, de chrome, de bismuth, de zinc et de fer, le stéarate de cuivre et un succédané de l'argile plastique, du nom de « Plastilina » doué de la propriété de ne jamais se dessécher et susceptible d'être utilisé en sculpture. La maison du docteur F. Wilhelmi occupe 6 employés et 25 ouvriers ([7]).

(1) Id., p. 207. — (2) Id., p. 208. — (3) Id., p. 210. — (4) Id., p. 211 à 218. — (5) Id., p. 218.
(6) Id., p. 218. — (7) Id., p. 220.

Passons maintenant à l'étude des divers produits exposés par ces maisons. Ils sont rangés en plusieurs sections, d'après leurs propriétés chimiques.

1° Sels, acides, alcalis et engrais chimiques (*)

On trouve rangés sous ces dénominations : « Les *gaz liquéfiés ou comprimés* (oxygène [20]) hydrogène [20, 18]) azote [20]) protoxyde d'azote [20]) ammoniaque liquide [13, 18]) chlore liquide [4, 9, 13]) etc.) ; des *métalloïdes non gazeux* (soufre [6]) iode [6]) brome [18]) phosphore [8]) étain [12]) arsenic [3]) etc.) ; des *acides minéraux* (sulfurique [1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 18, 22, 23]) chlorhydrique [1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 18, 22]) nitrique [1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 22, 23]) arsénieux [3]) arsénique [3]) phosphorique [12]) borique [6, 13]) perchlorique [18]) carbonique liquide [6]) ; des *dérivés métalloïdiques non acides* (chlorure de soufre [8]) anhydride sulfurique [4]) chlorures [7, 12]) et oxychlorure de phosphore [12]), sulfures d'arsenic [3]) bichlorure et tétrachlorure d'étain [12]), etc. ; *des métaux* (cuivre [10]) fer [10]) bismuth [10]) argent [10]) plomb [10]) or [10]) manganèse [19]) chrome [19]) tungstène [19]) molybdène [19]) ; des *sels ammoniacaux* [13, 18]) ; de la *potasse caustique* obtenue par le procédé Leblanc [18]), ou par voie électrolytique [4]) et *divers sels de cette base* (chlorure [18]) azotate [6]) sulfate [1, 18]) chlorate [9, 18]) carbonate [4, 16, 18]) silicate [18]) phosphate [18]) métasulfite [21]) sulfocyanure [13, 18]) cyanure [18]) ferro et ferricyanure [1, 13, 18]) chromate [8]) bichromate [6, 18]) et permanganate de potassium [8]), etc.) ; de la *soude caustique* obtenue à partir de la soude Leblanc ou de la soude Solway [2, 9, 11, 18]), de la soude caustique électrolytique [4]) et *divers sels de cette base* (chlorure [2, 17, 18]) sulfate [1, 2, 9, 11, 13, 22]) sulfure [1, 18]) carbonate [2, 14, 18]) bicarbonate [16, 18]) nitrate [6]) nitrite [15]) hyposulfite [9, 18]) bisulfite [7, 21]) sulfite [7, 21, 24]) silicate [5]) borate [6, 13]) phosphate [12, 18]) chromate [8]) bichromate [6]) bioxyde [19]) et stannate de sodium [12]), etc.); des *sels de calcium* (chlorure [9]) carbonate [7]) sulfite [21]) phosphate [7, 23]) ferro et ferricyanure [1, 13, 18]) de calcium, chlorure de chaux [2, 8, 9, 18]) et carbure [8, 13]) de calcium, etc.. etc.) ; *des sels de strontium* (hydrate [22]) et carbonate [22]) de strontium) ; des *sels de baryum* chlorure [1, 9]) sulfate [1]) carbonate [22]) et bioxyde de baryum [19]) ; de la *magnésie* [16, 18]) et *divers sels de magnésium* (carbonate [16]) sulfate [18]) chlorure [18]) et hydrate [18]) de magnésium : des *sels d'aluminium* (alun [2]) ; sulfate [2, 18]) acétate [7]) et palmitate [21]) d'aluminium ; des *sels de manganèse* (chlorure [12]) résinate [7, 21]) linoléate [7, 21]) et borate de manganèse [7, 13]) ; du chlorure de *zinc* [1, 12, 24]) du résinate et du linoléate de *plomb* [7]), du résinate de *cuivre* [21]) du bromure de *fer* [18]) de l'alun de *cœsium* [18]) de l'alun de *rubidium* [18]) et des sels de *thorium*, de *cerium* et de *didyme* [13]).

Donnons quelques détails sur les principaux de ces produits :

1° *Acide sulfurique.* — Dans la fabrication de l'acide sulfurique, les industriels allemands se servent presque exclusivement de l'acide sulfureux formé dans le grillage des pyrites. Les pyrites qu'ils consomment proviennent en partie de l'Allemagne et en partie de l'Espagne. D'après le professeur Otto N. Witt (*a*) la production des 73 fabriques allemandes d'acide sulfurique qui n'était en 1888 que de 398 800 tonnes s'est élevée en 1897 à 845 582 tonnes d'acide à 60° Bé d'une valeur de 18 millions de francs environ. Sur ces 845 582 tonnes, 80 015 tonnes avaient été préparées avec 55 183 tonnes de pyrites allemandes, 571 046 tonnes avec 332 004 tonnes de pyrites étrangères 136,868 tonnes avec des blendes, 50 738 tonnes avec des sulfures divers et enfin 6 915 tonnes avec le mélange d'épuration du gaz d'éclairage. La transformation des gaz de grillage des pyrites en acide sulfurique se faisait jusque dans ces derniers temps exclusivement dans les chambres de plomb. En 1889 la Badische Anilin u Sodafabrik est arrivée à préparer directement l'anhydride sulfurique par combinaison des gaz des fours à pyrites à l'aide de substances catalytiques. Ce procédé présente l'avantage de fournir un anhydride sulfurique d'une remarquable pureté qui, dissous dans des quantités croissantes d'eau permet l'obtention des marques d'acide sulfurique les plus variées comme concentration. Il est à présumer que dans un avenir peu éloigné ce procédé aura complètement détroné l'ancien procédé des chambres de plomb.

2° *Chlorure de sodium.* — On retire le chlorure de sodium soit des eaux salées soit des mines de sel gemme. En 1897, 16 mines et 81 salines ont produit 763 400 tonnes de sel gemme à 5 fr. 60 la tonne et 543 300 tonnes de sel marin à 34 francs la tonne (*b*).

3° *Sels de Stassfurt.* — Les plus importants d'entre eux sont (*c*) :

« La sylvine (chlorure double de K et de Na) ; la carnallite $KCl. MgCl^2 + 6Aq$; la schœnite (sulfate double hydraté de K et de Mg ; la Kiésérite $MgSO^4, H^2O$; la Kainite (mélange de chlorure de magnésium et de sulfate double de K et de Mg) et la polyhalite $2CaSO^4 + K^2SO^4 + MgSO^4 + 2Ag.$ — 75 % de la production totale de ces sels est employée comme engrais. Le reste, sert à la préparation du sulfate et du chlorure de potassium. En 1897 on a extrait 1 946 200

(*) Les renvois tels que oxygène [20]), etc. se rapportent à la liste des maisons, placée (p. 20-21) à la fin de l'Exposition allemande.

(*a*) *Prof. Dr N. O. Witt.* — Situation actuelle des différentes branches de l'industrie chimique allemande page 17 lignes 9 à 16. — (*b*) Id., page 18. — (*c*) Id., page 19.

tonnes de « sels encombrants » d'une valeur de 32 581 250 francs et 168 000 tonnes de chlorure de potassium d'une valeur de 22 822 500 francs et en 1898, le Verkaufssyndicat der Kaliwerke Stassfurt » a vendu 177 983 tonnes de KCl à 80 %, 17 781 tonnes de K^2SO^4 à 90 %, 10 535 tonnes de sulfate double de K et de Mg calciné à 48 %, 914 tonnes de sels calcinés pour engrais, 728 tonnes de Kiéserite calcinée et pulvérisée, 19 934 tonnes de Kiéserite en blocs, 1 056 226 tonnes de kainite et de sylvine et 67 982 tonnes de carnallite et de kiésérite (*d*). Sur les 177 983 tonnes de KCl à 80 % indiquées, 70 877 tonnes ont été vendues en Allemagne et y ont été employés à des usages multiples : « 30 122 tonnes ont servie à la préparation du carbonate de potasse et de la potasse caustique, 14 334 tonnes à celle du salpêtre, 1206 tonnes à celle du bichromate de potassium, 763 tonnes à celle du chlorate de potassium, 4 471 tonnes à celle de divers autres produits chimiques, 1 528 tonnes ont servi aux usages agricoles et 18 452 tonnes ont été transformées dans les usines du syndicat. Par contre, la majeure partie (63667 tonnes) des 107 107 tonnes de KCl à 80 % exportées ont été utilisées en agriculture. En ce qui concerne maintenant le sulfate de potassium mis en vente en Allemagne (679 tonnes en 1898) les 7/8 en ont été employés en agriculture et le 1/8 restant, à la fabrication de l'alun.

4° *Carbonates alcalins.* — En raison de l'extrême solubilité du bicarbonate de potassium le procédé Solvay ne peut être appliqué à la préparation industrielle du carbonate de potassium. On lui substitue dans diverses usines le procédé Engel, qui consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans un mélange de magnésie et de chlorure de potassium en solution saturée, à calciner le carbonate double ainsi obtenu à fin de décomposer le carbonate de magnésie et à reprendre le tout par l'eau. Le carbonate de potassium se dissout et la magnésie se précipite. En 1898 on a fabriqué en Allemagne 11 970 tonnes de carbonate de potassium et 38 306 tonnes de carbonate de soude.

5° *Alcalis caustiques.* — On prépare les alcalis caustiques soit par action de la chaux sur les carbonates alcalins, soit par voie électrolytique. Deux procédés électrolytiques peuvent être employés. Le premier utilise des diaphragmes poreux en ciment (procédé de la Chemische Fabrik Griesheim « Electron »), le second, le mercure (procédé Castner rendu pratique et mis en œuvre par Solvay (*e*). En 1898 on a fabriqué en Allemagne 8 364 tonnes de KOH et 4 495 tonnes de NaOH.

6° *Chlore.* — Le chlore formé comme produit secondaire de la préparation électrolytique des alcalis caustiques fait une redoutable concurrence au chlore obtenu par les procédés Deacon et Weldon. Il sert à la préparation du chlore liquide, du chlorure de chaux et des chlorates.

7° *Acide azotique.* — On prépare l'acide azotique par action de l'acide sulfurique sur l'azotate de soude du Chili. En 1898 l'industrie allemande a consommé 412 170 tonnes d'azotate de soude d'une valeur de 73 875 000 francs (*f*).

8° *Ferrocyanure de potassium.* — La majeure partie du ferrocyanure de potassium employé en Allemagne s'obtient à partir des produits d'épuration du gaz d'éclairage. Ces produits sont lavés à l'eau afin d'en éliminer les sels ammoniacaux, le résidu est grillé et la masse ainsi obtenue (composée de bleu de Prusse, d'oxyde de fer et de soufre libre) est mise en ébullition avec un lait de chaux. On obtient ainsi du ferrocyanure de calcium qui peut servir à la préparation des autres ferrocyanures (*g*).

9° *Alumine et sels d'alumine.* — La fabrication de l'alumine a pris une grande importance depuis que l'aluminium est employé industriellement. On la prépare le plus souvent par le procédé de Löwig (*h*), en fondant à haute température la bauxite avec de la soude, dissolvant dans l'eau l'aluminate formé et précipitant l'alumine par un courant d'acide carbonique. On a importé en 1898, 7 152 tonnes d'alumine et exporté 22 765 tonnes (*i*).

10° *Engrais chimiques.* — L'industrie allemande utilise annuellement 500 000 tonnes de superphosphates (obtenus par action de l'acide sulfurique sur les phosphates de chaux naturels) 400 000 tonnes de scories de déphosphoration, 7 000 tonnes de poudre d'os et de guano, 5 000 tonnes de phosphates précipités, 350 000 tonnes de salpêtre du Chili. 90 000 tonnes de sulfate d'ammoniaque et 600 000 tonnes de sels de potasse (*h*).

2° PRÉPARATIONS DES PRODUITS CHIMIQUES DESTINÉS AUX USAGES TECHNIQUES ET PHOTOGRAPHIQUES, A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION. — 1° *Réactifs chimiquement purs.* — Jusqu'au milieu du XIXe siècle « les chimistes de recherches préparaient et purifiaient dans leurs laboratoires la majeure partie « des réactifs nécessaires à leurs travaux (*a'*). L'agrandissement considérable des instituts chi- « miques et la généralisation d'un contrôle analytique minutieux des procédés industriels créèrent « un besoin si énorme de réactifs chimiques purs que l'on dut abandonner l'ancien système et que les « nombreuses fabriques qui se mirent à préparer ces réactifs prirent un essor imprévu (*b'*). » Un grand nombre de fabriques allemandes s'occupent actuellement de la purification des produits chimiques industriels et, leur importance n'a fait que s'accroître depuis que l'on a remarqué

(*d*) Id., 20 et 21. — (*e*) Id., page 22. — (*f*) Id., page 24. — (*g*) Id., page 25. — (*h*) Id., page 26. (*i*) Id., page 28. — (*a'*) Id., page 29, lignes 1 à 3. — (*b'*) page 29, lignes 7 à 10.

qu'une quantité même très faible d'impureté modifie parfois d'une façon profonde la marche des réactions.

A côté des procédés classiques de purification, on emploie également pour la préparation des réactifs purs un procédé spécial de purification, basé sur l'emploi de l'acide carbonique pur qui s'échappe du sol en divers points de l'Allemagne et tout particulièrement sur les bords du Rhin. Ce procédé permet notamment la préparation du carbonate de soude pur. Traitée par l'acide carbonique la solution de carbonate de soude commercial précipite en effet du bicarbonate de soude pur qui par calcination se scinde en acide carbonique et carbonate de soude pur (*c'*).

2° *Produits photographiques.* — « La photographie doit son rapide développement aux tra« vaux de quelques fabriques allemandes et notamment de la maison Schering de Berlin (*d'*) » Parmi les progrès accomplis dans cette branche de l'industrie chimique il faut citer : «l'emploi des sels de platine,des développateurs appartenant à la classe des amidophénols et des plaques sèches.

3° *Préparations pour la teinture et l'impression.* — Les principales modifications apportées à cette industrie sont la substitution du tannin aux extraits tannants, l'emploi des sels de chrome et d'antimoine comme mordants et l'utilisation des sels de vanadium dans la production du noir d'aniline.

4° *Dérivés des terres rares.* — L'emploi de manchons imprégnés de préparation de zirconium de thorium, etc. dans l'éclairage au gaz par le système Auer a fait acquérir à l'industrie des dérivés des terres rares un remarquable développement (*e'*).

5° *Alcools et dérivés.* — De 1897 à 1898 la production allemande d'alcool éthylique a été de 3 287 890 hectolitres dont 889 400 ont été utilisés par l'industrie. La consommation d'alcool a donc été de 1897 à 1898 de 5,9 l. par tête d'habitant (*f'*). — Parmi les produits exposés il faut citer les *alcalis caustiques chimiquement purs* ([25], 10) ; les *acides minéraux* (borique (25), fluorhydrique ([36]) molybdique ([32]) ; les *métalloïdes chimiquement purs* (iode ([42, 25]) brome ([25]), etc.) ; les *dérivés métalloïdiques non acides* (sulfure de carbone ([29]), etc.) ; les *sels minéraux* (sulfate ([30, 33]) nitrate ([32]) fluorure ([36]) sulfocyanure ([33]) et molybdate d'ammonium ([32]) iodure ([42, 26]) fluorure ([36]) cyanure ([25, 32]) ferrocyanure ([33]) ferrocyanure ([33]) et sulfocyanure ([29]) de potassium, sulfure ([43]) iodure ([26]) fluorure ([36]) stannate ([40]) et borate ([25]) de sodium, fluorure d'antimoine ([36]) sels de bismuth ([42, 32]) et de cadmium ([32]), etc.) ; les *oxydes et les sulfures métalliques* (oxyde de zinc ([32]) oxyde de cuivre ([32]) sulfure de fer ([25]), etc.) ; les *sels des métaux rares* (nitrate de thorium ([45, 28]) de zirconium ([32, 45]) de cérium ([28, 45]) de lanthane ([28, 45]) de néodyme ([28]) de praséodyme ([28]) de beryllium ([45] d'erbium ([45]) d'yttrium ([45]) sels de cœsium et de rubidium ([32]) ; les *alcools* (méthylène ([44]) alcool éthylique ([28]) glycérine pure ([30, 34]) ; les *dérivés de la glycérine* (épichlorhydrine ([34]) $Cl.CH^2 - \underbrace{CH - CH^2}_{O}$ dichlorhydrine ([34]) $C^3H^5Cl^2OH$ acétine ([21]) $C^3H^5.(OCOCH^3)^3$; les *éthers* (acétate d'amyle ([7]) $C^5H^{11}COOCH^3$, etc. ; les *carbures de la série grasse chlorés* (chloroforme $CHCl^3$ ([32, 28]), etc. (les *aldéhydes* (formaldéhyde ([27, 28]), hydrate de chloral ([25, 28]), benzaldéhyde ([26, 28, 40]), etc.) ; les *cétones* (acétone ([28]), etc.) les *phénols et leurs dérivés* (phénol C^6H^5OH ([29]) cresols $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ ([29]) nitrophénols $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix}$ trinitrophénol $C^6H^2 \begin{matrix} \equiv (AzO^2)^3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ ([21]) chlorophénol $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix}$ ([21]) trichlorophénol $C^6H^2 \begin{matrix} \equiv Cl^3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ ([21]) pyrogallol ([40]) $C^6H^3(OH)^3$, les *acides organiques* (acétique ([28]) oxalique ([1, 13, 33, 36]) malonique ([35]) benzoïque ([28, 12]) salicylique ([29, 41]) crésotiniques $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ - OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ ([21]) oxynaphtoïques ([21]) $C^{10}H^6 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ (α et β) gallique $C^6H^2 \begin{matrix} \equiv (OH)^3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ ([40]) et digallique ([40]) $\begin{matrix} COOH \diagdown \\ (OH)^2 \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C^6H^2 - O - CO - C^6H^2 \equiv (OH)^3$ paroxybenzoïque ([21]) $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ nitrosalicylique $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup Azo^2\ (4) \\ - OH\ (1) \\ \diagdown COOH\ (2) \end{matrix}$ et aminosalicylique $C^6H^3 \begin{matrix} \diagup AzH^2\ (4) \\ - OH\ (1) \\ \diagdown COOH\ (2) \end{matrix}$ (21) ; les *sels organiques* (méthyl et éthylsulfates ([35]) oxalates ([1, 33, 36]) sels de guanidine CAz^3H^5 ([34]) salicylates, etc.) ; les *graisses* (lanoline ([31]) vaseline ([37]) huile de poisson ([37]) graisse consistante ([37]) etc.) les *cires* (cérésine, etc. ([38]) ; le *camphre* ([28]) le *tropon* ([39])

(*c'*) Id., page 29. — (*d'*) Id., page 33. — (*f'*) Id., page 36.

l'*adurol* ([27]) (hydroquinone chlorée ou bromée utilisée comme développateur photographique) et le *produit d'épuration de l'acétylène* ([12]) trouvé par le docteur Franck (DRP N° 9940).

3° Produits de distillation des goudrons et dérivés. — Quelque florissante que soit l'industrie allemande des produits de distillation du goudron de houille, elle ne suffit cependant pas aux énormes besoins de l'industrie des matières colorantes. Une grande partie des produits qu'utilise cette industrie sont par suite de fabrication étrangère. Et l'importation de ces produits serait encore plus forte si les nouvelles cokeries n'avaient pas trouvé le moyen d'augmenter leur rendement en carbure benzénique en enlevant au gaz d'éclairage le benzène qu'il renferme. Le gaz décarburé ainsi obtenu ne possède plus qu'un très faible pouvoir éclairant et est utilisé dans l'éclairage par le système Auer.

Jusque dans ces dernières années on utilisait dans la préparation des matières colorantes des mélanges de carbures. Depuis, on a entrepris la séparation et la purification des divers carbures renfermés dans les produits de distillation du goudron de houille et l'on a trouvé des applications à certains d'entre eux à l'anthracène et au carbazol notamment qui au début n'avaient pas trouvé d'emploi. Par contre, le phénanthrène qui accompagne l'anthracène brut n'a pas trouvé d'utilisation jusqu'à présent (*g'*).

L'industrie chimique allemande s'occupe aussi de la distillation du goudron de lignite et du goudron de bois. Les chiffres d'importation et d'exportation des goudrons et de leurs principaux dérivés ont été, en 1898, de :

	Importation		Exportation	
	Nombre de tonnes	Valeur de la tonne	Nombre de tonnes	Valeur de la tonne
Méthylène brut. . .	2624	962,5fr.	821	1150 fr.
Huiles légères de goudron de houille. .	5915	315,0	1612	315
Huiles lourde de goudron de houille. .	1999	87,5	6423	87,5
Anthracène	8027	500,0	5,3	500
Phénanthrène . . .	4442	100,0	841	150

	Importation		Exportation	
	Nombre de tonnes	Valeur de la tonne	Nombre de tonnes	Valeur de la tonne
Phénol.	4043	550fr.	1743	625fr. (*h'*)
Huile d'aniline et sel d'aniline	729	1375	12360	1375
Poix	52700	150	4888	175
Goudron	43725	57,5	25253	57,5
Carbonate de AzH^4 .	1578	687,5	2795	587,5
Sulfate de AzH^4 . .	30254	212,5	4083	212,5

Parmi les produits exposés dans cette section il faut citer : « les *carbures aromatiques* (benzène, toluène, xylène, naphtalène, anthracène ([1], [4], [5], [46]) acénaphtène ([46]) phénanthrène ([46]), les *bases* pyridine C^6H^5Az ([1], [46]), etc. ; les *carbures aromatiques nitrés et leurs dérivés chlorés* (nitrobenzène, o et p-nitrotoluène ([8], [11], [24], [47], [49]), nitroxylène ([8], [24]), binitrobenzène ([8], [24], [47]), binitrotoluène ([8], [24]), o et p-nitrochlorobenzène ([8], [24]) $C^6H^4\langle{}^{AzO^2}_{Cl}$, etc. ; les *carbures aromatiques amidés et leurs dérivés nitrés*, *sulfoniques et alkylés* (toluidine ([8], [11], [24], [47], [49]), xylidine ([8], [11], [24], [47]), p-phénylènediamine $AzH^2 - C^6H^4 - AzH^2$ ([24], [49]) m-toluylènediamine ([24], [49]), diphénylamine $C^6H^5AzHC^6H^5$ ([49]) α et β-naphtylamine, benzidine ([24], [47], [49]), $AzH^2 - C^6H^4 - C^6H^4 - AzH^2$, toluidines ([24], [47], [49]), dianisidine ([24]) ${}^{CH^3O}_{AzH^2}\rangle C^6H^3 - C^6H^3\langle{}^{AzH^2}_{CH^3O}$ diméthylaniline ([8], [11], [24], [47]), nitrosodiméthylaniline $AzO - C^6H^4Az(CH^3)^2$ ([11]), acides naphtylamine sulfoniques ([4], [24], [47], [49]), phénylhydrazine ([7]) $C^6H^5AzHAzH^2$, p-nitraniline ([7], [11], [24], [49]), p-nitracétanilide $AzO^2\langle\quad\rangle AzH - COCH^3$ ([7]) acide sulfanilique ([2]), etc.; les *phénols et leurs dérivés* (phénol ([1], [4], [46]), crésol ([4], [46], [48]), gaiacol ([48]), nitrophénol ([7]), résorcine ([11]), α-naphtol ([11]), β-naphtol ([4], [11], [24], [47]), acides naphtolsulfoniques ([11], [24], [48], [49]), acides aminonaphtolsulfoniques ([11], [24], [48], [49]), acides dioxynaphtalènesulfoniques ([11]) $C^{10}H^5\langle{}^{(OH)^2}_{HSO^3}$; les *aldéhydes et leurs dérivés* (formaldéhyde et trioxyméthylène ([44]), benzaldéhyde ([11]) et nitrobenzaldéhyde ([11]), etc.) ; les *acides et leurs dérivés* (acide acétique ([44]), anhydride acétique ([44]), acide benzoïque ([46]), acide

(*g'*) Prof. Dr N. Witt, p. 42, 43, 44. — (*h'*) Id., p. 46 et 47.

chlorophtalique (7) $C^6H^3 \begin{cases} Cl \\ COOH(1) \\ COOH(2) \end{cases}$, etc.) ; les *éthers et leurs dérivés* (acétate d'éthyle (44), benzoate et salicylate de méthyle (7), chlorure de benzoyle (7) $C^6H^5 - COCl$, etc.) ; les *cétones* la *poix* (1, 46) et l'*huile de naphte* (1).

4° Matières colorantes minérales, pigments, colle forte et gélatines. — L'industrie des matières colorantes minérales a pris naissance au moyen-âge. Depuis cette époque le nombre des colorants minéraux s'est accru de jour en jour. Comme principales modifications apportées à cette industrie dans le cours de ce siècle, il faut mentionner entre autres l'emploi du mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte (blanc de lithopone) comme substitut de la céruse, la substitution du vert Victoria et du vert permanent au vert de Schweinfurt et de la fabrication de laques obtenues par précipitation des solutions de colorants par de l'alun et d'autres sels métalliques.

Parmi les produits exposés dans cette section, on remarque des échantillons de *laques de toutes nuances* (50, 61) (laques d'alizarine, d'aurine, de coralline, laques azoïques, etc.) ; des échantillons de *matières colorantes minérales* (blanc fixe (sulfate de baryte) (50, 53, 56, 61), blanc de Krems (51, 53, 61), blanc de zinc (61), blanc de lithopone (53), céruse (51, 53, 61), jaune indien (61), jaune de cadmium (61), jaune de chrome (53, 61), jaune de Naples (61), jaune de zinc (61), ocre jaune (61), vert de zinc (53, 61), vert de chrome (53, 61), vert de Schweinfurt (53), vert permanent (53, 61), vert Victoria (53, 61), bleu gentiane (61), bleu de Prusse (61), violet solide (61), violet brillant (61), violet nouveau (61), vermillon (61), minium (51), rouge turc (61), rouge permanent (61), rouge au chrome (61), terre de sienne (61), sépia (61), terre d'ombre (61), noir d'ivoire (61, 63), noir minéral (63), noir de Paris (61), noir de fumée (58, 61), etc.) ; des *échantillons de colorants végétaux* (21) (alkanine $C^{15}H^{14}O^4$ chlorophyle bixine $C^{28}H^{34}O^5$, etc.) ; des échantillons de *colorants solubles dans les corps gras* (61) ; des échantillons de *gélatines* (23, 52, 54, 55, 59, 62) et des échantillons *d'encres* (57), de *vernis* (57), de *poudres pour polir les métaux* (60, 64) ; de *graisses pour cuir* (60, 64), de *cirages* pour meubles (60) et pour fourneaux (64) et de *savon* à dégraisser (64). Les chiffres d'importation et d'exportation des principaux d'entre ces produits ont été, en 1898, de :

	Importation		Exportation	
	Nombre de tonnes	Valeur de la tonne	Nombre de tonnes	Valeur de la tonne
Terres colorées naturelles. . . .	10829	125,0 fr.	13324	175,0 fr.
Extraits de bois de teinture . . .	4160	937,5	1179	967,5
Blanc de zinc et poudre de zinc. .	3653	500,0	18674	475,0
Céruse	822	400,0	16473	425,0
Blanc fixe	2	125,0	1742	125,0
Bleu de Prusse	77	625,0	604	2125,0
Vermillon	11	5750,0	210	6000,0 (i')
Noir de fumée et suie	699	1087,5	1377	562,5
Bleu d'outremer	49	750,0	4120	662,5
Gélatine	94	2875,0	711	3125,0
Colle forte sèche et en gelée . . .	3439	850,0	4844	1037,5
Colle de poisson	22	16937,5	8,4	18750,0
Encres d'impression.	36	1375,0	1246	1250

Ci-joint la liste des maisons qui ont exposé :

(1) Actiengesellsch. f. Chem. Ind. (Schalke). — (2) Salines de Dieuze. — (3) Arsenik Berg et Hüttenverk (Reicher Trost) Reichenstein. — (4) Badische Anilin u. Sodafabrik. — (5) V. Bœrle u. Sponnagel (Berlin). — (6) Chemische Fabrik in Billwärder. — (7) Chemische Fabrik, Gernsheim. — (8) Chem. Fabrik Griesheim. — (9) Chem. Fabrik Rhenania. — (10) Duisburger Kupferhütte. — (11) Höchstes Farbw. — (12) Th. Goldschmidt, Essen-s/Ruhr. — (13) Kunheim et C°, Berlin. — (14) E. Matthes et Weber, Duisburg. — (15) Nitritfabrik Goldschmidt C°, Cœpenick. — (16) Gust Rhodius Burgbrohl. — (17) Salzwerke, Heilbronn. — (18) Verkaufssyndicat der Kaliwerke, Stassfurt. — (19) Kœnigswarter v. Ebell Linden u. Hannover. — (20) Sauerstofffabrik, Berlin. — (21) Dr F. Wilhelmi, Leipzig Reudnitz. — (22) Walther Feld et Cie, Hœnningen-s/Rhein. — (23) Th. Pyrkosch Chemische Werke, Ratibor. — (24) Actieng. f. Anil. fabrik, Berlin. — (25) Balzer et Cie, Grünau. — (26) Joh Diedr Bieber, Hamburg. — (27) Chemische Fabrik anf Actien, Berlin. — (28) Fabrik von chem Prœparate von Dr R. Sthamer, Hamburg. — (29) J. Hauff, Feuerbach, Stuttgart. — (30) Benno Jaffé et Darmstœdter, Charlottenburg. — (31) Benno Jaffé et Darmstœdter Lanolinfabrik, Martinikenfeld. —

(i') Id., p. 40 et 41.

(32) Dr C. L. Marquart, Bonn s/Rh.— (33) Usines de Bouxwillers.— (34) H. Flemming (Kalkbei Köln). — (35) Knoll et Cº, Ludwigshafen. — (36) Rudolph Kœpp et Cº, Oestrich. — (37) Gebrüder Stern Hamburg. — (38) Ernst Schliemann, Hamburg. — (39) Tropon.— (40) Vogtenberger et Fœhr Feuerbach Stuttgart. — (41) Chemische Fabrik v. Heyden. — (42) Zimmer et Cº, Frankfurt a/M. — (43) E. de Haen, List v. Hannover. — (44) Verein f. chem. Ind. in Mainz. — (45) Theodor Schuchardt (Görlitz). — (46) Aktieng f. Theer u. Erdölind, Berlin. — (47) F. Bœyer, Elberfeld. — (48) Kalle et Cº, Biebrich s/Rh. — (49) K. Oehler, Offenbach a/Main. — (50) A. Beringer, Charlottenburg. — (51) Bonner Bleiweissfabrik. — (52) Deutsche Gelatinfabriken. — (53) Gademann et Cº, Schweinfurt. — (54) Jakob Gœbel Siegen, Westphal. — (55) Heidelberger Gelatinfabriken. — (56) Gebr. Heyl et Cº, Charlottenburg. — (57) Kast et Ehinger (Stuttgart). — (58) Kölner Russfabrik. — (59) Gebr. Kœppf (Gœppingue). — (60) Fritz Schulze jun Leipzig. — (61) G. Siegle et Cº (Stuttgart). — (62) Strassburger Gelatinfabrik. — (63) Vereinigte Schwarzfarbw, Oberwalluf. — (64) Adalbert Vogt et Cº, Berlin.

2° Autriche

Au siècle dernier, il n'existait en Autriche, qu'un nombre très restreint de fabriques de produits chimiques, et le vitriol, l'alun et l'acide sulfurique étaient à peu près les seuls produits qu'on y fabriquait. Quelques-uns des établissements existant à cette époque (les usines de Lukawitz et de Weissgrün et quelques-unes des usines de la Société par actions fondée par Jean David Starck, notamment) subsistent encore aujourd'hui.

L'acide sulfurique fut préparé pour la première fois par Jean Grisek, en 1792, à l'usine de Lukawitz, Peu après Léopold Schrattenbach fonda à Heiligenstadt une usine pour la fabrication de l'acide sulfurique anglais, qu'il céda à l'Etat autrichien, en 1801. En 1815, Franz Xavier Brosche et Kabli de Hohenelbe fondèrent à Prague une usine pour la préparation des acides minéraux et du sulfate de soude qui fut transférée quelques années plus tard à Lieben et transformée en fabrique d'alcool de mélasse. En 1828, Charles Wagemann fonda à Liesing, près de Vienne, une usine pour la fabrication rapide du vinaigre qui existe encore aujourd'hui sous la raison sociale Wagemann Seybel et Cie et, en 1826, les frères Robert fondèrent une usine à Hallein pour l'extraction du sel gemme d'Hallein et la fabrication des produits chimiques en dérivant.

Vers 1840, François, chevalier de Gossleth, fonda à Trieste, une usine de salpêtre qui fut transférée, en 1859, à Hrastnigg, près Cilli. A la même époque (en 1851) la première fabrique autrichienne de soude fut fondée à Hruschau, en Moravie, par Joseph-Marie Miller Aichholz et Charles Hochstetter et quelque temps après le comte Lärisch Mönnich en fonda une seconde à Petrowitz. Ces usines purent se développer après que l'ordonnance royale du 15 juin 1851 et l'ordonnance ministérielle du 6 mars 1857 eurent permis aux industriels de se procurer le sel étranger sans payer de droits de douane. Enfin, en 1856, fut fondée la plus grande des usines autrichiennes de produits chimiques : la Société autrichienne de produits chimiques et métallurgiques d'Aussig.

Depuis lors, l'importance et le nombre des fabriques autrichiennes de produits chimiques n'a fait que s'accroître et l'industrie chimique autrichienne occupe actuellement une place très importante sur le marché du monde.

En 1899, elle a exporté 370 176 tonnes d'acide sulfurique, 55 154 tonnes de potasse, 15 016 tonnes de soude calcinée, 75 799 tonnes de sulfate d'ammoniaque et 10 959 tonnes de blanc de zinc.

Quinze maisons autrichiennes exposent des produits chimiques à l'Exposition universelle de Paris. Nous donnerons ici, avec la liste des produits qu'elles exposent, quelques détails historiques sur les principales d'entre ces maisons.

1° Produits de la Grande Industrie chimique. — La *Société autrichienne pour la fabrication de produits chimiques et métallurgiques d'Aussig* expose des acides (sulfurique et chlorhydrique), de la soude caustique du carbonate et du sulfate de soude, des chlorures de chaux, de calcium et de potassium, du bichromate de potassium, du bisulfite et de l'hyposulfite de sodium, de la cryolithe artificielle $6\,NaFl + Al^2Fl^6$, des os calcinés, des phosphates, de la célestine $SrSO^4$, des pyrites, de la barytine, de la pyrolusite MnO^2 et du spathfluor $CaFl^2$. Comme nous l'avons dit plus haut, cette maison a été fondée en 1856. A cette époque, M. le Dr Christian Gustav Clemm, directeur de la Société des usines d'Heilbronn de Wohlgelegen et de Neuschloss, se rendit à Vienne avec l'intention de déterminer les capitalistes autrichiens à fonder en Autriche, une société pour la production de la soude, de l'acide sulfurique et du chlorure de chaux. Il réussit à atteindre le but qu'il s'était proposé et le 13 février 1856 fut décidée la fondation de la nouvelle Société, au capital social de 5 000 000 de florins, et la création de ses usines à Aussig, en Bohême. Une des conditions indispensable à la bonne marche de la nouvelle société était la suppression en sa faveur de l'impôt sur le sel. Une première demande faite à ce sujet, au ministre des finances autrichiennes au commencement de l'année 1856 resta sans résultat et ce ne fut qu'à la suite d'une requête, présentée par M. le Comte de

Chotek à l'Empereur d'Autriche, que le 18 février 1857, la Société d'Aussig obtint l'autorisation de se fournir de sel étranger sans payer de droit de douane. Un mois après, le 13 mars 1857, on commença la construction de l'usine d'Aussig. Elle fut rapidement menée à bien et, fin 1857, la nouvelle usine fabriquait déjà de l'acide chlorhydrique. Au mois d'octobre 1859, M. Max Schaffner, ancien directeur technique de la « Sachsisch thuringen'schen Gesellschaft d'Eisenach entra dans la société comme directeur suppléant, puis, en mai 1861, il en devint directeur technique en remplacement du Dr Gustav Clemm. Sous cette nouvelle direction l'usine qui, jusque-là, avait végétée, entra dans la période de prospérité dans laquelle elle se trouve encore aujourd'hui.

En mai 1871, la Société d'Aussig fit l'acquisition de la fabrique de produits chimiques fondée par Adolf Jordan, à Kralup. Cette usine fut reconstruite et placée sous la direction du Dr Ludwig Henkel. En janvier 1873, M. Schaffner fut nommé directeur général de la Société d'Aussig et fut remplacé dans ses fonctions de directeur technique par M. Wilhelm Helbig, ancien directeur de la fabrique des produits chimiques de Heinrichshall. Puis, en 1883, la Société fonda, en association avec la Société Solvay et Cie de Bruxelles, une usine de soude à l'ammoniaque à Ebensee. En 1895, une autre usine du même genre fut construite à Maros-Ujvar (Hongrie). Actuellement, l'usine d'Aussig occupe 2 100 ouvriers et 60 employés. Elle fabrique annuellement 250 000 quintaux de soude, 550 000 quintaux d'acide chlorhydrique, 500 000 quintaux d'acide sulfurique et 50 000 quintaux de chlorure de chaux. Quant à l'usine de Kralup, elle occupe 8 employés et 260 ouvriers et s'occupe tout spécialement de la fabrication des cristaux de soude, du bicarbonate de soude, du blanc fixe et des acides minéraux chimiquement purs.

L'usine d'Aussig compte, à l'heure qu'il est, parmi les établissements les plus importants du continent. Elle s'est acquise une grande réputation par les multiples innovations et les perfectionnements qu'elle a apporté à ses fabrications. Abstraction faite des réformes qu'elle a apportées à la construction des fours de grillage des pyrites et des appareils de condensation de l'acide chlorhydrique, elle a été la première à fabriquer industriellement le thallium, à extraire le graphite des eaux mères de fabrication de la soude et à régénérer le soufre des marcs de soude par le procédé Schaffner. Ce procédé, mis en œuvre en 1863, consiste, comme l'on sait, à mettre le soufre des marcs de soude en liberté par l'acide chlorhydrique et à le fondre sous l'eau, sous pression.

Plus tard, Schaffner et Helbig imaginèrent un autre procédé consistant à traiter le sulfure de calcium des résidus de soude par $MgCl^2$, la magnésie formée par $CaCl^2$ et CO^2 et à transformer H^2S dégagé en SO^2 par combustion dans un courant d'air. Ce procédé fut étudié dans la suite par Stingl et Morawski et appliqué industriellement par Chance et Hunt, d'Oldbury. Actuellement il ne possède plus qu'un intérêt historique et on lui a substitué un procédé dû à Opl et H. de Miller (DRP n° 23142), consistant à transformer le sulfure de calcium insoluble des marcs de soude en sulfhydrate soluble par traitement par H^2S et à décomposer par la chaleur les lessives ainsi obtenues, en chaux et H^2S pouvant servir à la solubilisation d'une nouvelle quantité de sulfure de calcium. La *première fabrique autrichienne de soude* (Hruschau) expose des sels sodiques ; *Xavier Brosche et fils*, de la soude et de la potasse raffinée ; *Pojatzi et Cº* (Deutschlandsberg et Stainz) du salpêtre, du chlorate de potasse, du carbonate de strontium du soufre et du verre pilé.

2° Couleurs minérales. — *Franz Paul Herbért* (Klagenfurt) expose de la céruse de diverses qualités. Cette maison a été fondée en 1756 et cette même année, son usine de blanc de céruse de Klagenfurt fut mise en exploitation, quelques années plus tard en 1791, elle fonda une succursale à Wolfsberg en Carinthie. Actuellement elle occupe 100 ouvriers et fabrique annuellement 1 200 tonnes de céruse. Cette céruse, de toute première qualité a valu à son fabricant une médaille d'or à l'Exposition de Paris (1900). Pendant le cours de cette année la maison Franz Paul Herbert a fusionné avec la Bleiberger Bergwerks Union de Klagenfurt, société qui possédait d'importantes mines de plomb en Carinthie et s'occupait de la fabrication du plomb métallique, de la céruse, du minium et de la litharge.

3° Produits chimiques organiques. — *Mauthner et fils*, de Vienne, exposent de l'alcool de maïs et de l'alcool d'orge, *Wagenmann Seybel et Cº*, de Vienne, de l'acide tartrique, de la crême de tartre et du sel de Seignette, *M. Œsinger* (Libau et Prague) du tannin, de l'acide pyrogallique, de l'acide gallique et de la quercétine et *Ianousek frères*, de Prague, des huiles éthérées.

4° Bougies et savons. — *Wagenmann* (Vienne) expose de la cérésine (blonde et blanche) et de la paraffine, l'*Erste Œsterreichische Seifensieder Gewerksgesellschaft « Apollo »* à Vienne (maison fondée en 1839) des savons et des bougies « Apollo », *Jules Moll* (Vienne) de la margarine *Charles Pamperl* (Klagenfurt) du savon et *A. Sarg et Cie* Liesing des savons et des glycérines. C'est le propriétaire de cette dernière maison, M. Sarg, qui a trouvé en 1867, le

(1) Cft « L'Industrie chimique autrichienne » par le Prof. Dr Joseph Grünzel (Vienne 1900).

procédé de purification de la glycérine par cristallisation et qui a fabriqué les premiers savons à la glycérine.

5° *Colles et gélatines.* — *F. Fischer à* Unterlaa et *Margulies*, à Vienne, exposent de la gélatine et des phosphates.

3° Belgique

Dans la partie de l'Exposition réservée à l'industrie chimique belge on remarque une très jolie collection de produits chimiques qu'expose *David et C°*, de Moutier-s/Sambre, de beaux échantillons de soufre obtenus par *Koch et Reis* d'Anvers, des échantillons d'huile fabriquée par *Schotz* de Brun Kœnigfeld et de splendides échantillons de carbonate de soude, de soude caustique, de chlorure de calcium, de sels ammoniacaux et de sel raffiné qu'expose la *Société Solvay et Cie* de Bruxelles. Par le nombre de ses usines et l'importance de sa production cette société mérite une mention toute spéciale. Nous indiquerons brièvement les diverses phases de son développement. C'est en 1863 que M. Ernest Solvay prit un brevet pour ses premiers appareils de fabrication de la soude à l'ammoniaque, qu'il avait préalablement essayés dans son usine provisoire des environs de Bruxelles. Les résultats des essais ayant été satisfaisants, M. Solvay se décide à construire à Couillé une usine définitive pour l'exploitation de son procédé. Il eut toutefois à vaincre de nombreuses difficultés avant d'arriver à une marche régulière et des capitaux considérables furent dépensés à modifier et à améliorer les appareils primitifs. Mais cette période de tatonnements passée le succès le plus éclatant devait récompenser M. Solvay de ses efforts. En 1867 la maison Solvay exposa ses produits à l'Exposition Universelle de Paris et y obtint une médaille de bronze. Mais cette industrie encore naissante n'attira pas l'attention du gros public. Aussi fut-ce un véritable évènement lorsqu'en 1873 l'Exposition Universelle de Vienne vint démontrer que MM. Solvay avaient réussi à créer une industrie importante occupant plus de 100 ouvriers et produisant annuellement plus de 4500000 kilogs de soude à l'ammoniaque. La plus haute récompense, le diplôme d'honneur lui fut accordé et le vote du Jury de l'Exposition de Vienne a été ratifié par toutes les expositions ultérieures. Depuis cette époque la Société Solvay et Cie et l'importance de sa production n'ont cessé de se développer et en 1899 sur 1500000 tonnes de soude fabriquées 900000 l'ont été par le procédé Solvay. Actuellement elle exploite directement l'usine de Couillé et l'usine électrolytique de Jemeppe-s/Sambre en Belgique et les usines de Varangéville-Dombasle et des Salins de Giraud en France. Elle exploite en outre en association avec diverses sociétés des usines en Angleterre, en Allemagne, en Autriche, en Hongrie, en Russie et en Amérique. Disons quelques mots de ces usines :

1° Usines de la Société Solvay. — 1° *Usine de Couillet* (Belgique). Directeur : M. Hubert Martin. — Cette maison fondée en 1863 occupe 400 ouvriers et produit annuellement 25000 tonnes de carbonate de soude. — 2° *Usine de Jemeppe-s/Sambre* (Belgique), Directeur : M. Alfred Lemonnier. — Cet usine a été construite en 1897-1898. Elle occupe 120 ouvriers et fabrique annuellement 6000 tonnes de produits (chlorure de calcium et soude caustique). — 3° *Usines de Varangéville-Dombasle* (France). Directeur : M. Aimé Boulvain. — Ces usines ont été fondées an 1872. Elles possèdent des mines de sel gemme et des sources salées à Flainval et à Haraucourt et des carrières de calcaires à Pierre la Treiche à Villey St-Etienne et à Void. Elles consomment de 140 à 150 milles tonnes de houille par an et produisent annuellement 150000 tonnes de carbonate de soude, 25000 tonnes de soude caustique et de sels caustiques et 40000 tonnes de sel raffiné. Elles occupent 1600 ouvriers. — 4° *Usines de Giraud, aux Salins de Giraud.* — Ces usines qui occupent avec leurs dépendances plus de 53 hectares ont été fondées en 1896. Elles produisent annuellement 20000 tonnes de soude et occupent 300 ouvriers.

2° Usines en association pour l'exploitation du procédé Solvay. — 1° *Angleterre, Société Brunner Mond et Cie Limited.* — Cette maison possède des usines à Nortwich, à Sandbach et à Middlewich. L'usine de Nortwich est la plus ancienne. Elle a été fondée en 1874 par M. Ludwig Mond et son associé M. Brunner. Elle fabrique du carbonate de soude, de la soude électrolytique et du chlorure de chaux. Les usines de la Société Brunner Mond fabriquent annuellement de 220 à 250000 tonnes de carbonate de soude.

2° *Allemagne, Deutsche Solvaywerke.* — Cette société qui occupe 4000 ouvriers possède 3 usines de soude à Wyhlen (Bade), a Bernbourg (Anhalt) et à Sarralbe (Lorraine). L'usine de Wyhlen a été fondée en 1880, celle de Bernbourg en 1883 et celle de Sarralbe en 1885. La production annuelle de ces 3 usines est de 200000 tonnes de carbonate de soude. Les Deutsche Solvaywerke possèdent en outre deux salines à Sarralbe et à Bernbourg, une usine de chrome à Bernbourg, un puits de sel gemme et de sel de potasse près de Bernbourg, un puits et une usine de potasse à Roschwitz près de Bernbourg, une mine de lignite à Osternienbourg qui produit annuellement 400000 tonnes de lignite et une fabrique pour la production de la potasse caustique et du chlorure de chaux électrolytique par le procédé Kellner et Castner fondée en 1895 à Osternienbourg et dont la production annelle s'élève à 6000 tonnes.

3° *Russie, Société Lubimoff Solvay et Cie* (Moscou). — En 1880 M. J. J. Lubimoff fonda la première soudière russe et créa avec M. Solvay la Société en commandite par actions Lubimoff et Cie. Des modifications indroduites en 1887 transformèrent l'ancienne société et en firent la Société par actions pour la production de la soude en Russie Lubimoff-Solvay et Cie. Cette société possède 3 usines de soude : l'usine de Beresniki fondée en 1883, l'usine du Donetz à Lissitchansk (dans laquelle on installe actuellement la fabrication du chlore électrolytique) et l'usine de Barnaoul qui fabrique de la soude caustique.

4° *Autriche, Œsterreichischer Verein f. chem. u. métallurg. Produktion u. Comp. Ammoniak-soda Fabrikation (Système Solvay).* — L'importante Société d'Aussig représentée par M. Max Schaffner a créé avec la Société Solvay et Cie l'usine d'Ebensée dans le Salzkammergut. Cet établissement mis en marche en 1885 produit annuellement 20000 tonnes de carbonate de soude et occupe 302 ouvriers. Œsterreichischer Verein a également fondé un établissement similaire à Maros-Ujvar (Hongrie). Cet établissement occupe 200 ouvriers et produit 1500 tonnes de carbonate de soude par an.

5° *Amérique, The Solvay Process C°.*— Cette société possède une usine à Syracuse (New-York), installée en 1884, qui produit annuellement 220000 tonnes de soude et une usine à Détroit (Michigan), installée en 1897, qui produit annuellement 90000 tonnes de soude.

Nous terminerons ce court exposé en rappelant que la maison Solvay est propriétaire des brevets Semet Solvay pour l'établissement des fours à coke à récupération des sous-produits imaginés en 1882 par M. Semet. Depuis cette époque dix-huit cent huit fours de ce genre ont été construits.

Outre la maison Solvay et les usines mentionnées ci-dessus, plusieurs autres maisons belges ont également exposé des produits chimiques. Nous citerons notamment : l'*Union commerciale des fabricants belges de produits chimiques* qui expose des acides, des chlorures, des superphosphates et des engrais, *Théodore Verstræte* de Gand qui expose des acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique, nitrique) et des sulfates de soude et de cuivre, *Emile Rolland* de Mons et *E. Rolland et de Roos* de Rocour qui exposent des phosphates, *Cooppal et Cie* à Wetteren qui expose des éthers sulfurique et acétique, du coton-poudre, du salpêtre, du charbon de bois, de l'acétate de chaux, de l'acide pyroligneux et de l'alcool méthylique, la *Société métallurgique de l'aluminium* (procédé Penianoff) de Bruxelles qui expose des matières premières de la fabrication des produits alumineux et calcaires et des produits en dérivant, *A. Dervaux* de Bruxelles qui expose des épurateurs d'eau automatiques pour chaudières, *Wasser fuhr Emile* de Bruxelles qui expose des paraffines, des vaselines, des cérésines, des huiles de graissages, des graisses consistantes, etc ; *Van de Kerekhove* de Bruxelles qui expose des huiles animales et des matières premières pour la fabrication de la colle et enfin *Humbert et Cie* à Vilvorde qui expose des gélatines, des colles gélatines, de la poudre d'os et de la graisse d'os, etc....

4° Bosnie-Herzégovine

La *Société d'Electricité de Jajce* expose du carbure de calcium ; l'*Erste bosniche ammoniaksodafabrik Actienges.* à Lukavac, de la soude et divers autres produits chimiques, la *Bosniche Holzverwerthungs Actienges*, de l'alcool méthylique, du goudron de bois et du bois momifié, et la *Société industrielle Danica* des huiles minérales.

5° Bulgarie

Tchiparoff à Bazardjik expose des produits chimiques pour la zincographie ; *Obreykoff* de Plovdiv des encres et des gommes ; *Vankoff* de Viddine, *Rouben* de Sofia et *Mochanoff* de Roustchouk, des cirages ; *Batchvaroff* de Roustchouk, *Belopitoff* de Panagurichte, *Fortouna frères* de Varna, *Nikolaïdis et Cie* de Bourgas, *Peyeff et Nabotkoff* de Plovdiv, *Pétroff et Cie* de Varna, *Siaroff* de Plovdiv et *Stoïloff frères* de Sofia, des savons divers et enfin *Laoué Funk et Cie* de Plovdiv de l'albumine d'œufs.

6° Chine

La *Commission impériale de Schanghaï* expose de l'alun vert, de la potasse et de l'arsenic et la *Commission impériale de Canton* des chandelles de mariages, de funérailles et de nouvelle année.

(*A Suivre*).

SUR LES PEROXYDES SUPÉRIEURS D'HYDROGÈNE

Par **M. A. Bach**

Le travail que j'ai publié récemment [1] sur les peroxydes supérieurs d'hydrogène m'a valu, de la part de M. Armstrong [2] et de MM. Baeyer et Villiger [3], des critiques qui tendent à révoquer en doute l'existence des peroxydes en question.

Qu'il me soit permis de répondre brièvement aux objections soulevées par ces chimistes et de décrire en même temps des expériences qui apportent une nouvelle preuve à l'appui de ma manière de voir.

M. Armstrong affirme que l'acide Caro analysé par moi et préparé par la méthode de Baeyer. aurait été un mélange d'acide persulfurique et de peroxyde d'hydrogène. Lors du titrage par le permanganate de potasse, le peroxyde d'hydrogène aurait réagi avec celui-ci comme à l'ordinaire, tandis que l'acide persulfurique aurait subi une décomposition catalytique et fourni l'excédent d'oxygène dont j'avais constaté la présence.

Pour expliquer les résultats de mes expériences avec les solutions de peroxyde d'hydrogène résultant de la décomposition du tetroxyde de potassium et du bioxyde de sodium par l'acide sulfurique normal et fortement refroidi, M. Armstrong prétend qu'il se forme, dans ce cas aussi, de l'acide persulfurique par suite de l'action de l'acide sulfurique étendu sur le peroxyde d'hydrogène.

L'objection relative à l'acide Caro se confond avec la critique de MM. Baeyer et Villiger qui sera discutée plus loin. Quant à l'autre objection, je crois que M. Armstrong se serait abstenu de la formuler, s'il avait lu plus attentivement mon mémoire. J'y décris, en effet, plusieurs séries d'expériences instituées précisément avec de l'acide sulfurique normal et du peroxyde d'hydrogène et qui avaient pour but de vérifier l'exactitude de ma méthode d'analyse. Dans ces expériences, j'ai trouvé que, lors du titrage par le permanganate de potasse, les solutions de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique normal dégageaient des quantités d'oxygène qui se rapprochaient de la théorie, tout en y étant toujours inférieures. *Dans aucun cas, le volume d'oxygène mis en liberté n'a atteint, et encore moins dépassé le volume théorique.* Si la supposition de M. Armstrong était vraie, c'est-à-dire, si l'acide sulfurique normal et le peroxyde d'hydrogène pouvaient engendrer des quantités appréciables d'acide persulfurique, j'aurais dû trouver, dans ces expériences, le même *excédent d'oxygène* que dans celles avec les solutions de peroxyde d'hydrogène résultant de la décomposition du tétroxyde de potassium par l'acide sulfurique normal. Dans ce dernier cas, la formation d'acide persulfurique était d'autant moins probable que, par suite de la neutralisation d'une portion très considérable de l'acide normal par la base du tétroxyde de potassium, la solution acide était encore plus étendue que dans mes expériences de contrôle.

Contre mes expériences avec l'acide Caro, MM. Baeyer et Villiger soulèvent la même objection que M. Armstrong, c'est-à-dire, que j'avais affaire à un mélange de cet acide et de bioxyde d'hydrogène. L'excédent d'oxygène que j'avais trouvé lors du titrage par le permanganate de potasse serait dû, non pas à une réaction nette entre le permanganate de potasse et l'acide Caro, mais à une décomposition catalytique de celui-ci. Cette décomposition catalytique, MM. Baeyer et Villiger l'ont démontrée par une expérience spéciale. Voici comment ils ont opéré :

Des portions de 10 centimètres cubes d'une solution acidulée de permanganate de potasse, qui auraient dégagé avec du bioxyde d'hydrogène exactement 10 centimètres cubes d'oxygène, ont été additionnées d'acide Caro étendu et *toujours en grand excès* (acide Caro : $KMnO^4 = 4 : 1$; $10 : 1$; $4 : 1$; $6 : 1$), les mélanges ont été agités, et l'oxygène dégagé a été recueilli et mesuré. De cette manière, MM. Baeyer et Villiger ont obtenu 26 c.c. 11 à 0°,35 c.c. 61 à 18° et 46 c.c. 35 d'oxygène à 34°, au lieu de 10 centimètres cubes qu'aurait dû fournir le permanganate employé avec du bioxyde d'hydrogène, c'est-à-dire, non plus 2 fois la quantité théorique, comme l'exige ma thèse, mais 2,6, 3,5 et 4,6 fois cette quantité. *La réaction entre l'acide Caro et le permanganate de potasse s'est accomplie en un espace de temps qui variait de 15 à 20 minutes.*

L'argument que MM. Baeyer et Villiger tirent de cette expérience contre ma thèse serait irréfutable, si *l'acide Caro ne réduisait pas le permanganate de potasse.* En effet, il serait alors évident que, dans mon expérience avec l'acide préparé avec le bioxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique concentré, la substance qui réduisait le permanganate, était simplement ce peroxyde, tandis que l'excédent d'oxygène que j'ai trouvé provenait de la décomposition catalytique de l'acide Caro. Mais, comme cet acide agit sur le permanganate de potasse, l'expérience de Baeyer et Villiger peut tout aussi bien être interprétée dans le sens de ma thèse, à

(1) *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 424. — (2) *Proceedings of the Chem. Soc.*, août 1900.
(3) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, 1900, p. 249.

savoir : qu'une portion de l'acide Caro, équivalente au permanganate employé, a réagi avec celui-ci pour fournir le double (20 centimètres cubes) du volume théorique d'oxygène, tandis que l'acide en excès a dégagé, sous l'influence du sulfate de manganèse formé, de nouvelles quantités d'oxygène.

De même, dans mon expérience avec l'acide Caro préparé avec le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique concentré, le peracide formé a pu agir sur le permanganate en même temps que le bioxyde d'hydrogène qui n'était pas entré en réaction. Si, dans ce cas, je n'ai obtenu que 1,7 fois au lieu de 2 fois le volume théorique d'oxygène, cela pouvait tenir à ce que la présence de bioxyde d'hydrogène a abaissé la quantité *relative* d'oxygène dégagé par le peroxyde supérieur lors du titrage.

Pour réfuter l'interprétation que je donne de mes expériences, MM. Baeyer et Villiger auraient dû prouver que l'acide Caro (acide monopersulfurique $HO^3S - O - OH$, d'après leur nomenclature) traité *exactement* par son équivalent de permanganate de potasse (acide Caro : $KMnO^4 =$ $= 1 : 1$), ne fournit que simplement le volume théorique d'oxygène. Mais même alors, la question n'aurait pas encore été complètement vidée. Car MM. Baeyer et Villiger ont toujours opéré sur l'acide *étendu*, tandis que j'ai titré directement le produit *non étendu*. Or, ainsi qu'on va le voir, l'acide Caro se comporte avec le permanganate différemment, suivant qu'il est étendu d'eau ou non.

MM. Baeyer et Villiger [1] ont commencé par affirmer que l'acide Caro exempt de bioxyde d'hydrogène et préparé avec du persulfate de potasse et de l'acide sulfurique concentré est sans action aucune sur le permanganate de potasse. Plus tard, ils ont reconnu que l'action se produisait, quoique lentement, et ils ont cherché à l'expliquer par l'influence du sulfate de manganèse qui serait simultanément oxydé par l'acide Caro et le permanganate de potasse. Quoiqu'il en soit, en faisant agir une solution de permanganate de potasse sur l'acide Caro non étendu (préparé avec du persulfate de potasse et de l'acide sulfurique pur et concentré) j'ai constaté une réduction très énergique avec dégagement d'oxygène. J'ai d'abord cherché à expliquer ce phénomène en admettant que, sous l'influence de l'élévation considérable de la température du mélange, l'acide Caro subissait une hydrolyse avec formation d'acide sulfurique et de bioxyde d'hydrogène et que ce dernier agissait sur le permanganate de potasse de la manière que l'on sait. Mais il s'est trouvé bientôt que le permanganate de potasse *sec* était réduit par l'acide Caro — avec formation passagère d'une solution verte — tout aussi rapidement que sa solution aqueuse.

La substance verte ne pouvait être que l'anhydride permanganique et il m'a paru intéressant d'étudier cette réaction de plus près et de l'utiliser, si possible, pour des expériences quantitatives.

L'anhydride permanganique, préparé en faisant agir de l'acide sulfurique pur et concentré sur du permanganate de potasse sec, est attaqué presque instantanément par l'acide Caro non étendu : il y a réduction simultanée des deux composés avec dégagement d'oxygène. Si l'anhydride permanganique est dissous dans une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré, le titrage de l'acide Caro au moyen de la solution ainsi obtenue peut se faire avec la plus grande facilité.

Pour les recherches quantitatives, les solutions suivantes ont été préparées : 1 gramme de permanganate de potasse pur, sec et réduit en une poudre fine a été traité, dans un flacon bouché à l'émeri, par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré ($d = 1,84$), le mélange a été abandonné à lui-même pendant quelques heures, et la solution colorée en un beau vert d'olive, a été décantée et introduite dans une burette fermée au moyen d'un tube à chlorure de calcium. La teneur de cette solution en oxygène disponible a été déterminée par titrage au moyen de sulfate de ferroso-ammoniacal. La fin du titrage se reconnaît par l'apparition d'une coloration rose-violacé persistante. La solution ainsi préparée et conservée est assez stable. Elle ne dégage point d'oxygène et son titre reste constant pendant des journées entières.

L'acide Caro a été préparé en broyant 8 grammes de persulfate de potasse avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré. Le liquide obtenu a été également placé dans une burette munie d'un tube à chlorure de calcium.

Lorsqu'on fait agir ces deux solutions l'une sur l'autre, chaque goutte de la solution d'anhydride permanganique est rapidement décolorée, et il se dégage en même temps de l'oxygène. La dernière goutte produit une coloration jaune brun très fugace, et le liquide se colore finalement en rose ou bleu violacé. Si la solution verte est ajoutée avec une vitesse suffisante, le titrage peut être effectué en 30 *secondes* environ. La fin de la réaction est aussi nettement perceptible que dans le titrage au moyen de permanganate de potasse. Pendant le titrage, la température du mélange ne s'élève pas d'une manière appréciable.

Etant donné que, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, il ne saurait être question d'une hydrolyse de l'acide Caro, *on est forcé de reconnaître que la réduction de l'anhydride permanganique est effectuée par l'acide Caro lui-même.*

Ces faits étant acquis, j'ai procédé au titrage exact de l'acide Caro par la solution permanga-

(1) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, 1900, p. 1569.

nique dans l'appareil décrit antérieurement ([1]), et en même temps j'ai mesuré l'oxygène dégagé au cours de cette opération. Dans plus de 50 expériences, j'ai trouvé que les quantités d'oxygène obtenues étaient invariablement supérieures à celles que l'anhydride permanganique employé aurait dû dégager avec le peroxyde d'hydrogène. Le rapport entre le volume observé et le volume théorique variait de 1 : 1,4 à 1 : 1,5.

Je crois inutile d'entrer ici dans le détail de toutes ces expériences. Mais je me permets de décrire ici une série d'expériences qui a été instituée en vue de rechercher ce que devient l'oxygène actif du persulfate lors de la préparation de l'acide Caro.

Pour ces expériences, j'ai trouvé bon de préparer l'acide Caro dans le vase même où s'effectuait le titrage. De cette manière j'ai pu travailler avec plus de précision qu'en prélevant pour l'analyse des quantités déterminées sur l'acide contenu dans la burette.

0,4 gr. de persulfate de potasse sec et bien pulvérisé ont été pesés exactement, traités dans le vase à décomposition de mon appareil, par 2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, le vase a été relié avec le reste de l'appareil, et le mélange a été abandonné à lui-même pendant 15 à 20 minutes. Le niveau établi dans les deux tubes de l'appareil, l'acide Caro a été rapidement titré au moyen de la solution permanganique jusqu'à coloration rose, le liquide a été vigoureusement agité et, après rétablissement du niveau, le volume de l'oxygène dégagé a été noté. Toute l'opération n'a duré dans chaque cas que 1 à 2 minutes. Si, après la fin du titrage, on continue d'agiter pendant longtemps le liquide, le volume d'oxygène n'augmente pas sensiblement.

La teneur en oxygène actif du persulfate a été déterminée au moyen d'une solution chaude de sulfate ferroso-amomniacal.

De cette manière les résultats suivants ont été obtenus :

Titre de la solution d'anhydride permanganique : 1 c. c. = 0,0021978 gr. O

	Persulfate employé	Solution permanganique consommée	Température	Pression	Oxygène dégagé
	Grammes	Centimètres cubes	Degrés C.	Millimètres	Centimètres cubes
1	0,4 contenant 0,02316 d'oxygène actif	6,2	14	726	28,5
2		6,2	—	—	28,8
3		6,1	—	—	28,7
4		6,2	—	—	28,8
5		6,3	—	—	28,9
6		6,2	—	—	28,8
Moyenne		6,2			28,76

Oxygène dégagé, réduit à 0° et 760 millimètres.	25,49
Avec H^2O^2, la solution permanganique (6,2 centimètres cubes) aurait dû dégager.	18,94
Excédent d'oxygène.	6,56 c. c.

Volume obtenu : Volume théorique = 1 : 1,33.

Lors du titrage, l'acide Caro est entièrement décomposé. En effet, si l'on défalque du volume d'oxygène trouvé (25,49 c. c.), le volume qui correspond à l'anhydride permanganique réduit (0,01362 gr. = 9,47 c. c. O), on a 16,02 c. c. = 0,02302 gr. O, c'est-à-dire, dans les limites de l'erreur d'expérience, la totalité de l'oxygène actif contenu dans le persulfate (0,02316).

Dans l'acide Caro, cet oxygène actif s'est réparti comme il suit :

0,01362 gr. d'oxygène correspondant à l'anhydride permanganique réduit, et 0,00940 d'oxygène retrouvés en excès dans le tube gradué. D'où provient cet excédent d'oxygène ? Deux explications peuvent se présenter : il provient ou bien d'un dédoublement catalytique d'une portion de l'acide Caro employé, ou bien d'une décomposition régulière d'un peracide supérieur qui renferme trois atomes d'oxygène reliés entre eux.

Le fait que le titrage de l'acide Caro par l'anhydride permanganique n'exige qu'une fraction de minute, tend à montrer à lui seul qu'il ne s'agit pas ici d'un phénomène catalytique. L'expérience directe a pleinement confirmé cette manière de voir.

2 centimètres cubes d'acide Caro ont été introduits dans le vase à décomposition de mon appareil, traités par 0,02 gr. de sulfate de manganèse broyé dans de l'acide sulfurique concentré, et le mélange a été agité à intervalles rapprochés. Au bout de 3 heures, le niveau ne s'est pas modifié dans les deux tubes, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu dégagement d'oxygène.

La même expérience a été répétée d'une autre manière encore: 6 centimètres cubes de la solution permanganique ont été titrés dans l'appareil par l'acide Caro jusqu'à complète décoloration.

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, p. 425.

L'oxygène chassé, on a ajouté au liquide résultant du titrage encore 2 centimètres cubes d'acide Caro et rétabli le niveau dans les deux tubes. Au bout de 3 heures, il s'est dégagé à peine 0,2 c. c. d'oxygène. Après 2 jours on a trouvé 1,6 c. c. d'oxygène, après 5 jours, 3,8 c. c., après 10 jours, 5,4 c. c. d'oxygène.

Il résulte de ces expériences que l'acide Caro non étendu n'est pas sensiblement décomposé à la température ordinaire par le sulfate de manganèse, ni par le liquide résultant du titrage antérieur de l'acide par l'anhydride permanganique. On peut donc considérer comme rigoureusement démontré le fait que *l'excédent d'oxygène trouvé lors du titrage a son origine dans la décomposition d'un peracide supérieur.*

Quand à la nature de ce peracide supérieur, il est très probable que celui-ci se forme par condensation de 3 molécules d'acide persulfurique de la même manière que le sel de Schöne se produit par condensation de 2 molécules de bioxyde d'hydrogène avec 1 molécule de bioxyde de potassium. Ainsi que l'on sait, Schöne ([1]) a préparé une combinaison $K^2O^2,2H^2O^2$, qui se dédouble très facilement en tétroxyde de potassium jaune K^2O^4 et deux molécules d'eau. Le tétroxyde de potassium ne renferme plus qu'un seul atome d'oxygène actif, car, traité par l'eau où les acides étendus, il fournit 1 molécule d'oxygène et 1 molécule de bioxyde de potassium ou de bioxyde d'hydrogène, dans ce dernier cas, avec formation intermédiaire de tétroxyde d'hydrogène :

$$K^2O^4 + nH^2O = K^2O^2 + O^2 + nH^2O$$
$$K^2O^4 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + H^2O^4 = K^2SO^4 + H^2O^2 + O^2$$

Le 3 atomes d'oxygène actif des 3 molécules de peroxyde se sont donc unis dans le tétroxyde de potassium pour former une chaîne ou un noyau fonctionnant comme l'ozone.

D'une manière analogue, 3 molécules d'acide persulfurique peuvent s'unir sous l'influence de la haute concentration pour former un composé $(HO^3S - O - O - SO^3H)^3$ qui, comme le tétroxyde de potassium ne renferme plus qu'un seul atome d'oxygène actif. C'est par cet atome d'oxygène actif qu'il agit sur l'anhydride permanganique pour dégager, non pas 1 molécule d'oxygène, comme les peroxydes simples, mais 2 *molécules d'oxygène.*

Si l'on opère la décomposition du persulfate suivant Baeyer, au moyen d'acide sulfurique monohydraté $H^2SO^4 + H^2O$, il y a hydrolyse partielle de ce composé avec élimination d'acide sulfurique, et il se forme l'acide tripertrisulfurique $(HO^3S - O - OH)^3$, ou l'acide Caro non étendu. Par la dilution, celui-ci se dissocie en molécules simples d'acide monopersulfurique $HO^3S - O - OH$ qui possède les propriétés attribuées par MM. Baeyer et Villiger à l'acide Caro ([2]).

En dehors de ces considérations, il en existe d'autres qui militent en faveur de la supposition que l'acide Caro *renferme trois atomes d'oxygène réunis entre eux en chaîne ou en noyau.*

Si l'on traite le bioxyde de sodium, par exemple, par l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, il y a abondant dégagement d'ozone. Que l'on refroidisse fortement le mélange, il se dégage peu ou point d'ozone et il se forme en revanche l'acide Caro. D'autre part, abandonné à lui-même, l'acide Caro se décompose spontanément avec dégagement d'ozone.

Un fait plus caractéristique encore a été constaté par M. Eug. Bamberger ([3]). Lorsqu'on neutralise par le carbonate de potasse l'acide Caro étendu d'eau et qu'on le traite par un catalysateur — oxyde d'argent, bioxyde de manganèse, etc. — il dégage de l'ozone. L'acide Caro neutralisé dégage par conséquent de l'ozone dans les mêmes conditions où d'autres peroxydes mettent simplement en liberté de l'oxygène. Quelle autre preuve faut-il de l'existence d'un peroxyde supérieur dans cet acide ?

En me basant sur l'ensemble des faits exposés dans cette note, j'ose affirmer que ma manière de voir est, en ce qui concerne l'acide Caro, tout aussi justifiée que celle de MM. Baeyer et Villiger. Seulement, mes déductions s'appliquent à l'acide *non étendu*, tandis que les faits et hypothèses avancés par MM. Baeyer et Villiger ont trait à l'acide *étendu d'eau.* Je ne veux cependant pas dire par là que l'acide Caro non étendu renferme exclusivement des composés à 3 atomes d'oxygène réunis en chaîne ou noyau, tandis que l'acide étendu est formé exclusivement par des molécules de peroxyde simple $HO^3S - O - OH$. Les résultats de l'analyse donnée plus haut, d'une part, et le fait découvert par M. Bamberger, d'autre part, montrent que les deux formes existent aussi bien dans l'acide non étendu que dans l'acide étendu. Mais celui-ci contient plus de molécules de peracide simple, tandis que, dans celui-là, ce sont les molécules de peracide supérieur qui prédominent.

---

(1) *Liebig's Annalen*, t. 319, p. 241.

(2) La formule usuelle du peroxyde d'hydrogène ne permet pas de représenter d'une manière rationnelle toutes ces réactions. A mon avis, la formule $H^2O.O$ proposée naguère par Kingzett exprime de la manière la plus satisfaisante toutes les propriétés des peroxydes, si on l'envisage au point de vue de la théorie de la tétravalence de l'oxygène (Brühl). Le sel de Schöne et les acides Caro non étendu et étendu se représentent facilement dans cette hypothèse. — (3) *Berichte*, 1900, p. 1954.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FABRICATION DU CUIR

Par **MM. Charles** et **Etienne Bruel**

Dans notre premier article (1), nous avons étudié le conditionnement des peaux, la composition histologique et chimique de l'élément essentiel de la peau pour sa transformation en cuir, c'est-à-dire du derme. Il devient possible désormais d'expliquer et de comprendre les diverses opérations de la fabrication du cuir.

Les peaux brutes avant leur tannage proprement dit, sont soumises à différents traitements constituant le « Travail de Rivière », et qui sont le « trempage », le « planage » ou « l'échauffe », « l'épilage », « l'écharnage » et le « façonnage ». Bien que des différences existent dans les détails, suivant les sortes de cuir à obtenir, les principes généraux de ces traitements restent les mêmes. Nous nous bornerons donc à étudier ces principes généraux.

Les auteurs qui ont déjà traité de la fabrication du cuir, n'ont pas suffisamment insisté, selon nous, sur le rôle capital du « travail de Rivière ». Et cependant plus l'on avance dans l'étude du tannage, plus l'on se convainct de l'importance de ces opérations préliminaires. La rapidité dans le tannage, la qualité du produit obtenu, la beauté de son finissage et son rendement en dépendent presque exclusivement. Si, bien des tanneurs éprouvent des mécomptes, c'est qu'ils ignorent ou négligent les principes mêmes que nous voulons étudier. De nos jours, où l'on parle beaucoup de tannage rapide, où les systèmes les plus disparates pullulent, inventés pour la plupart par des gens dépourvus de toutes notions scientifiques, ce qui est surtout difficile, c'est de préparer la peau en vue d'une absorption rapide de solutions riches en tannin.

Quand nous aurons dit que des peaux de poids moyen, mal préparées de « rivière », ne se sont pas laissées tanner en 12 mois, même avec l'aide de jus à 3 et 4° Bé nous aurons montré combien le tanneur doit s'attacher aux opérations préliminaires du tannage, et avec quelle attention soutenue il doit les suivre. L'absorption du tanin par la peau, est fonction de sa condition en « tripe », et il doit y avoir pour chaque sorte de cuir à obtenir une absorption « maximum » répondant à une condition « optimum » de la « tripe ».

* * *

Que les peaux parviennent au tanneur fraîches, salées, sèches, ou salées-sèches, on les soumet d'abord à l'opération du *trempage*. Cette opération a pour but d'éliminer de la peau les matières étrangères qui y sont adhérentes (sang, crotte, sel, etc...), de la « reverdir » c'est-à-dire de la faire revenir à son état primitif de gonflement, par absorption d'eau.

Les principes qui président au phénomène du gonflement sont de telle importance en tannerie qu'il est nécessaire de les considérer en détail. Ce phénomène se présente en effet à chaque stade de la fabrication du cuir, depuis le trempage de la peau brute jusqu'à sa transformation en cuir. Nous en parlerons donc présentement à l'occasion du trempage pour y revenir et en faire l'étude appropriée à chacune des stades de cette fabrication.

La question du gonflement des corps colloïdes a peu attiré jusqu'ici l'attention des physiciens. Les physiologistes s'en sont un peu plus occupé parce qu'ils en ont compris toute l'importance pour les fonctions des organes vivants.

Le physiologiste berlinois Engelmann (2) a même ramené l'origine de la force musculaire au phénomène du gonflement.

A notre avis, l'étude du gonflement ressort de la *Mécanique chimique*. Ce sont des *équilibres chimiques* qui entrent ici en jeu. Malheureusement cette branche de la science est fort complexe et encore mal connue. On est souvent arrêté par la difficulté des calculs, et il faut presque toujours se contenter d'accumuler des observations qu'on ne peut relier. Néanmoins la solution générale de ces questions d'équilibre peut être maintenant considérée comme possible en s'appuyant sur les principes de « Masses » et « d'Ionisations » que l'on est parvenu à établir. Le jour viendra certainement où l'on trouvera la loi définie qui régit « la réalisation de cette réaction » qu'est le gonflement.

M. le Dr Körner (3) ramène à trois types le phénomène du gonflement :

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, avril 1900, p. 223.
(2) Th. W. Engelmann. — *Über den Ursprung d. Muskelkraft*, Leipzig, 1893.
(3) Dr Th. Körner. — *Beiträge z. Kenntnis d. wissenschaftlichen Grundlagen d. Gerberei*, 1898-1899.

1° Imbibition capillaire : Masse poreuse ouverte dont les cavités remplies d'air absorbent le liquide.

2° Imbibition par Endosmose : Masse poreuse fermée dont les cavités sont remplies de substances solubles ou de solutions. absorbant le liquide par endosmose.

3° Imbibition moléculaire : Masse homogène et non poreuse absorbant le liquide par accroissement de volume.

L'imbibition capillaire peut être ramenée à la loi de la capillarité. La forme endosmotique à la loi de la pression osmotique ; quant à l'imbibition moléculaire, qui est la forme qui nous occupe, elle doit participer, dans une certaine mesure, des deux formes précédentes, mais ses lois sont encore mal définies.

M. le Dr Körner [1] énumère cependant certains principes expérimentaux qui président au gonflement moléculaire :

1° Un corps gonflable mis dans l'eau, absorbe une quantité déterminée de celle-ci, jusqu'à un point qui ne peut être dépassé, et qui est le maximum de gonflement (C. Ludwig).

2° Le maximum de gonflement dépend de la nature chimique du corps, de la cohésion, de l'élasticité du corps gonflable, de la température et de la pression intérieure du liquide (C. Ludwig).

3° Le pouvoir de résistance au gonflement augmente de l'extérieur vers l'intérieur d'après une loi parabolique, c'est-à dire que le gonflement ne gagne pas toute la masse du corps également, et que les couches extérieures se gonflent plus tôt, atteignent plus tôt le maximum que les couches intérieures (L. Mathiessen et A. Schwarz).

4° Le volume du corps gonflé est plus petit que son volume primitif plus celui du liquide absorbé. Le gonflement par conséquent provoque en son entier une diminution de volume (Quincke).

5° Le gonflement est régulièrement accompagné de développement de chaleur (Duvernoy, E. Wiedemann et Lüdeking [2]).

« Ce dernier principe découle du reste du précédent et de causes thermodynamiques, car le « développement de chaleur est simplement une conséquence de la contraction survenue, et il « est inutile pour cela de croire avec Wiedemann, Lüdeking et d'autres, à une hydratation, « c'est à-dire à un phénomène chimique avec développement de chaleur [3].

« Cette dernière considération est de notable importance pour nous. Elle est du reste déduite « aussi théoriquement des considérations thermodynamiques de Riecke [4] et nous donne la clef « pour l'explication d'un phénomène bien connu du praticien, c'est-à-dire du gonflement de la « peau en eau froide, et de son *dégonflement* en eau chaude. Riecke, qui entreprit une discussion « théorique de la théorie d'Engelmann sur l'origine de la force musculaire, conclut que le degré « de gonflement $\frac{m_2}{M}$ (la proportion entre la masse de l'eau absorbée m_2, et la masse de la substance « gonflante M) dans un endroit rempli de vapeur d'eau à l'état non saturée, est fonction de la « pression et de la température. Il résulte de cette considération que le gonflement ne veut pas « de chaleur comme cela a été confirmé également par les observations de E. Wiedemann et « Lüdeking. A la suite de discussions théoriques, d'expériences pratiques, et de recherches sur « le gonflement de l'amidon, Rodewald [5] arrive au même résultat...

«.... La loi de la rapidité du gonflement d'après Paschelés se laisse ramener aux lois exposées « par Newton et Fourier du refroidissement et de la conductibilité du calorique. La rapidité « avec laquelle le gonflement progresse d'une particule à l'autre dépend de la différence d'état « de gonflement des deux particules, ou *potentiel de « gonflement.* »

La vitesse de gonflement s'exprime donc par la formule :

$$\frac{dQ}{dt} = (M - Q)K, \quad (1)$$

M. étant le maximum de gonflement, Q le degré de gonflement obtenu dans le temps t, et K une constante. Le quotient différentiel $\frac{dQ}{dt}$ donne donc la vitesse pour chaque moment en cours de gonflement, et il résulte directement de cette équation que le gonflement a lieu d'autant plus lentement qu'il s'approche de son maximum, car plus grand devient Q, plus petit devient le produit (M — Q)K... »

(1) *Loc. cit.*
(2) Wiedemann. — *Ann.* 25 (1885) 145.
(3) Comparer : Rodewald, Thermodynamik der Quellung, *Ztschrft. f. phys. Chem.* 24 (1897) 193.
(4) Riecke. — Zür Lehre von der Quellung, *Wiedemann. Ann*, 53 (1894) 564.
(5) *Loc. cit.*

Nous voyons que la loi de la vitesse du gonflement est identique à la loi de la vitesse de réaction de l'inversion du sucre de canne, qui est une application de la loi des masses et dont la formule est de :

$$\frac{dx}{dt} = (A - x)C.$$

Voici cette loi : « La quantité de sucre qui s'invertit dans un temps t, est proportionnelle à la quantité $(A - x)$ de sucre non encore transformé. » On pourra donc exprimer dans la formule (1) que le rapport de l'accroissement dQ de la quantité Q gonflée à l'accroissement de temps dt, est à chaque instant proportionnel à M — Q multiplié par une constante K dépendant des conditions de l'expérience et de sa nature. $\frac{dQ}{dt}$ est la « vitesse de réaction ».

Par intégration de la formule on a

$$\log. (M - Q) = Kt + \text{const.}$$

Au moyen des données expérimentales on peut déterminer la constante M d'où

$$\log. \frac{M}{M - Q} = Kt$$

et l'expression du coefficient

$$K = \frac{1}{t} \log. \frac{M}{M - Q}$$

permet de calculer sa valeur pour chaque série de détermination.

Pour chaque procédé de gonflement on doit naturellement déterminer une nouvelle constante car la vitesse de gonflement varie avec la nature des solutions employées, la concentration...., mais la formule doit rester exacte.

Pourquoi ces variations ? Pourquoi chaque procédé défini doit-il avoir sa constante à lui ? Nous devons lier cela à la présence des ions dans les solutions. Plus il y a d'ions libres, plus la réaction va vite, et le nombre d'ions dépendra de la nature de la solution, de sa concentration...

Sur le mode de liaison de l'eau dans les corps colloïdes gonflés, les opinions sont encore très partagées. M. le Dr Körner (1) les ramène à 3 formules :

1° L'opinion de Bütschli qui cherche à expliquer le phénomène du gonflement par l'hypothèse, pour les colloïdes, d'une structure en forme de rayons de miel.

2° L'eau est absorbée à la surface des corps colloïdes à l'état particulièrement condensé. Cette opinion se rattache à celle de Wilhemy (2) qui ramène le phénomène de la capillarité à une condensation particulière de l'eau à la surface des corps solides.

3° L'opinion de Nägeli : l'eau forme avec les corps gonflés une « dissolution solide ». Il faut la rapprocher de la définition que donne Pascheles, dans un opuscule récent, de l'état de « gelée » (qui est l'état de gonflement des corps colloïdes) : « c'est un état dans lequel un corps solide a pris du liquide sans perdre lui-même l'état solide, tandis que la substance absorbée agit encore dans beaucoup de cas comme un liquide. » Le prof. Procter, le Dr Körner regardent aussi le gonflement des colloïdes comme un cas typique de « solution solide ». Nous nous rangeons à cet avis, et nous dirons pour la « solution solide » ce que l'on peut dire pour les solutions ordinaires, que c'est, pour chaque température donnée un mélange homogène et en *état d'équilibre* d'un liquide dissolvant et d'un corps dissous. Le professeur Procter (3) nous fait bien comprendre ces questions d'équilibre dans les solutions, par les deux exemples suivants : « Il y a des liquides qui, par exemple, comme « l'éther et l'eau ne se mélangent pas, par agitation, mais ont une solubilité réciproque limitée. Dans « l'espèce, l'eau dissout un peu l'éther et l'éther dissout un peu d'eau, mais les deux solutions « se séparent dès que l'agitation est interrompue. Leurs forces sont telles que les pressions des « solutions d'éther et d'eau dans les deux solutions sont en équilibre avec chaque autre, de sorte « qu'il n'y a aucune tendance pour l'une ou l'autre de passer de la solution éther-eau dans la « solution eau-éther ou vice-versa. Si maintenant nous introduisons une troisième substance « (soit le carbonate de potassium qui est soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'éther) dans la « couche eau-éther, elle se dissoudra et satisfera l'attraction d'une partie de molécules d'eau ; « la pression extérieure de la solution d'eau dans cette couche sera diminuée, l'eau diffusera dans « cette couche provenant de la couche éther-eau pour rétablir l'équilibre et l'éther deviendra « plus concentré, plus petit en volume.

« Si une feuille de gélatine sèche est suspendue dans l'eau, elle absorbera l'eau et gonflera jus- « qu'à ce que l'équilibre soit atteint, l'attraction de l'eau pour les molécules de gélatine à cette dilu-

(1) Dr Th. Körner. — *Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei* II (1899-1900).

(2) *Pogg. Ann.* 119, 121, 122.

(3) *Leather Manufacture, Cantor Lectures*, London, 1899.

« tion étant égale à l'attraction des molécules d'eau l'une pour l'autre (et aussi à la quantité de molécules « de gélatine qui se dissoudront dans la solution extérieure). Si nous ajoutons une troisième « substance, soit l'alcool qui a une puissante affinité de solution pour l'eau, mais qui est à peine « soluble dans la gélatine, la pression extérieure de l'eau externe est par cela même diminuée, « l'eau s'en va de la gelée pour rétablir l'équilibre et la gelée se contracte. On voit l'analogie des « deux cas. »

Les lois IV et V énoncées par M. le docteur Körner prouvent encore que l'on peut identifier, jusqu'à un certain point, naturellement, le gonflement ou « solution solide » aux solutions ordinaires. Dans le même ordre d'idées nous dirons encore que de même que la pression peut favoriser la solubilité des sels dans les solutions, de même la pression peut favoriser le gonflement.

Dans le trempage, l'agent de gonflement est surtout l'eau ; néanmoins les substances dissoutes dans l'eau peuvent empêcher ou favoriser le gonflement des peaux : de là dépend la qualité de l'eau en tannerie.

Dans le trempage des peaux salées, la dissolution saline provoque un gonflement plus élevé qu'en eau pure. Ce sont encore des phénomènes de dissociation et de pression osmotique qui entrent en jeu. Le professeur Procter ([1]) s'exprime ainsi à ce sujet :

« ...Si de la gélatine ou de la peau bien lavée est immergée dans une solution de sel ordinaire, elle devient un peu plus gonflée que dans l'eau. Le sel diminue la pression de solution de l'eau, mais comme la présence de la gélatine n'affecte pas sa solubilité, la concentration de la solution de sel contenue dans la gélatine gonflée, est précisément la même que la concentration de la solution extérieure, et il n'y a aucune tendance pour l'eau à passer au dehors. D'un autre côté comme l'affinité de l'eau pour le sel est partiellement satisfaite, un plus large volume d'eau est nécessaire pour se mettre en équilibre avec la gélatine qui par conséquent gonfle. » Une solution concentrée de sel gonfle moins qu'une solution étendue parceque dans cette dernière la dissociation en ions actifs est plus intense et partant la pression osmotique plus élevée. Nous verrons que les acides et les alcalis provoquent eux aussi, sous certaines conditions, un plus fort gonflement. On pourrait donc les utiliser en vue d'un « reverdissage » plus rapide si leur emploi à cette stade de la fabrication du cuir n'était nuisible aux opérations ultérieures.

*
* *

Nous avons essayé de définir la nature du phénomène du gonflement, Quels sont ses effets sur la structure elle-même de la peau ?... Il est facile de concevoir que la peau en s'hydratant, en se gonflant, reprend sa souplesse, son élasticité primitives. Villon ([2]) et F. Jean ([3]) s'appuyant sur les travaux de Reimer ([4]) prétendent que la solution saline non concentrée solubilise une partie de la *coriine*, matière unissante des fibres de la peau. Nous verrons ultérieurement, à propos de la *peau en tripe*, ce qu'il faut penser de cette substance.

Dans la pratique, l'opération du trempage consiste à laisser séjourner les peaux un certain temps dans des bassins appelés *trempes à dessalage* ou au ruisseau. Pour *reverdir* une peau fraîche quelques heures de trempage suffisent, car il ne s'agit alors que d'éliminer les matières étrangères telles que sang, crottes, etc. Les peaux salées demandent un trempage plus ou moins long — 3 à 5 jours selon l'ancienneté du salage. A propos des peaux sèches, le professeur Procter écrit :

« Les marchandises sèches, telles que les peaux sèches du Texas, de l'Amérique Centrale et « Méridionale, ou les kips des Indes sont beaucoup plus difficiles à traiter surtout si la chaleur « à laquelle elles ont été exposées pendant le séchage a été élevée. Nous rappelons que la gélatine « très desséchée reprend son eau avec une grande difficulté, et dans quelques expériences faites « sur les peaux de veaux par le professeur Eitner, directeur de l'Institut impérial de Vienne pour « les recherches sur l'industrie du cuir, on a remarqué que si la peau séchée à une basse tempé- « rature se ramollissait rapidement et complètement dans l'eau, les échantillons qui avaient été « exposés à une température de 60° centigrades, ne pouvaient être ramollis suffisamment pour « être tannés. »

Autrefois, dans les tanneries, et aujourd'hui encore dans quelques-unes, on a l'habitude de faire reverdir les peaux en eau corrompue. Cette pratique active le reverdissage parce que les bactéries de putréfaction et leurs produits ont une puissante action dissolvante sur la peau, mais elle doit être énergiquement rejetée, car elle occasionne une perte considérable de substance, et aussi

(1) *Loc. cit.*
(2) Villon. — *Traité pratique de la fabrication du cuir*. Paris, 1889.
(3) F. Jean. — *Industrie des Cuirs et Peaux.*
(4) A. Reimer. — *Studien z. wissenschaft. Begründung d. Gerberei Dingl. Polyt. Journal.* 1872. H. 2-3-4. Bd. 105.

à cause de l'hygiène des tanneries Dans les Indes, les tanneurs indigènes font pis encore : ils accumulent dans les trempes des excréments.

La méthode employée en Angleterre pour les peaux fortement séchées, provenant des Indes, telles que les kips, consiste à les placer dans de l'eau fraîche que l'on ne change pas avant que les peaux soient ramollies. Ce procédé est encore mauvais, parce que l'eau de trempage se putréfie peu à peu et les mêmes inconvénients que plus haut se produisent.

Dans la plupart des tanneries, on se contente de changer l'eau, mais ce procédé ne donne pas non plus de réels avantages, car, une fois la putréfaction des peaux commencée, elle sera peu affectée par le changement d'eau, la plus grande partie des bactéries restant dans la peau elle-même. On peut améliorer ce système, en additionnant l'eau de trempage de quelque antiseptique, comme l'acide phénique.

Se basant sur ce fait que les solutions alcalines ou acides favorisent le gonflement, on a proposé pour activer le reverdissage l'emploi de produits tels que : la soude caustique, le sulfure de sodium, l'arsenic, ou un mélange de chaux, d'arsenic et de soude cristallisée, de borax à 1 pour cent, d'acide sulfureux à 1 pour mille, d'acide phénique ou de dérivés de la série aromatique. L'usage de tels produits est ou bien onéreux, ou nuisible aux opérations ultérieures du « travail de rivière ». Bien qu'on emploie le plus généralement le sulfure de sodium, il serait préférable, selon nous, de se servir de la soude, à la dose de 100 grammes pour 1 000 kilos d'eau : « elle a une action moins dissolvante sur la peau » comme l'a démontré le professeur Eitner.

On se sert aussi pour faciliter le reverdissage de moyens mécaniques. « En Angleterre, on emploie généralement un tambour foulon dans lequel deux lourds marteaux sont alternativement soulevés par des cames et retombent sur les peaux mouillées. En Amérique on préfère une modification à cet appareil, connue sous le nom de « Hide-Mill », dans laquelle les marteaux sont mus comme des pendules par des leviers. » En France, certains tanneurs se servent pour reverdir du tonneau-foulon.

A notre avis, ces moyens mécaniques ne donnent pas de bons résultats : ils *forcent* les peaux à devenir souples, et si celles-ci ne sont pas suffisamment déjà trempées, ils brisent les fibres ; on a en outre une perte de substance considérable. C'est un gonflement, un reverdissage naturel et lent que l'on doit pratiquer, et voici comment l'on peut opérer pour des peaux salées ou salées-sèches :

I° On laisse séjourner les peaux dans un trempe situé dans la salle du travail de Rivière et, disposé de telle sorte qu'il soit traversé par un très faible courant d'eau dans sa partie supérieure. Les peaux commencent à se débarrasser de leurs impuretés et le sel se dissout ; la solution saline étant plus lourde que l'eau baigne les peaux qui reposent au fond du réservoir et favorise leur gonflement.

II° Après un ou deux jours de trempage dans ce bassin inférieur, les peaux sont relevées, passées au chevalet pour enlever complètement la crotte, le sang, etc., et aussi pour étendre « ouvrir » la peau, l'assouplir. Cette façon, appelée l'*écraminage*, est indispensable pour des peaux « vieilles de sel », car nous avons constaté sur des peaux fortement salées-sèches, des parties non écraminées, qui, même après 6 jours de trempage, n'étaient pas reverdies.

III° On porte ensuite les peaux au ruisseau, ou si ce n'est pas possible, dans un second trempe à fort courant d'eau continu. On les y laisse 2 ou 3 jours selon l'état des peaux en traitement. La durée du reverdissage, du reste, ne peut être appréciée que par le praticien, car elle dépend de la nature, du poids des peaux, de leur degré de salage ou de séchage, de la qualité des eaux, de leur température...

L'opération du trempage terminée, les peaux sont mises à égoutter durant quelques heures et portées à l'échauffe ou aux pelains.

Des peaux insuffisamment reverdies se comportent mal dans les opérations ultérieures du travail de Rivière et par suite ne se tanneront jamais.

TANNERIE

Sur la teinture du cuir.

Par **M. H. R. Procter.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1900, p. 23.)

La chimie de la teinture du cuir est quelque peu complexe, parce que nous n'avons pas affaire à une fibre homogène, de constitution uniforme, mais, au contraire, à une fibre ayant subi des modifications profondes par le fait du tannage. Il est certain que la teinture est en relation intime avec certaines forces que nous différencions en forces chimiques et forces physiques, sans qu'il nous soit possible cependant de tirer une ligne de démarcation bien nette. Quoi qu'il en soit, il convient d'étudier le phénomène de la teinture du cuir au point de vue chimique, tout d'abord. La constitution de la fibre gélatineuse de la peau n'est pas connue, mais on est fondé à dire qu'elle renferme des groupements basiques et des groupements acides et que, par conséquent, elle est à même d'assimiler et des bases et des acides. On sait fort bien que la fibre neutre peut absorber l'acide sulfurique d'une solution décinormale avec une énergie telle que la liqueur résiduaire est neutre au papier de tournesol. Il est probable, d'autre part, qu'elle absorbe aussi, avec la même avidité, les alcalis caustiques.

Il est tout naturel, dès lors, qu'elle se laisse facilement teindre par les matières colorantes basiques et les matières colorantes acides, et, dans bien des cas, elle peut même dissocier leurs sels. Elle absorbe, dans ce cas, la couleur caractéristique de la matière colorante libre, et il n'est pas impossible qu'elle fixe, en même temps, la base ou l'acide mis en liberté.

Beaucoup de procédés de tannage sont basés, d'une manière tant soit peu analogue, sur la fixation, par la fibre animale, de bases ou d'acides faibles.

Dans les procédés de tannage ordinaires, procédés qui font intervenir les matières tannifères végétales, les tanins, corps à fonction acide, sont aisément absorbés par la fibre. Aussi n'est-il pas surprenant que le cuir tanné aux matières végétales fixe très facilement les colorants basiques, ces corps formant avec les acides tanniques des combinaisons insolubles. Il est probable que la teinture du cuir est due surtout à la formation, sur la fibre, de laques tanniques colorées, plutôt qu'à une véritable fixation de la base colorée, par le constituant primitif de la peau.

En Allemagne, on emploie largement, pour la teinture du cuir tanné aux matières végétales, des matières colorantes basiques provenant du goudron de houille, tandis qu'en Angleterre on préfère généralement les couleurs acides, parce que ces dernières agissent plus régulièrement et qu'elles sont moins susceptibles de « bronzer ».

La couche hyaline, qui sépare la peau proprement dite de l'épiderme et dont la nature chimique n'est pas connue, se comporte vis-à-vis des matières colorantes d'une manière différente que les fibres gélatineuses, et il est probable que son avidité pour les matières colorantes basiques et pour les anhydrides, colorés des tanins, peut-être aussi, d'une manière générale, pour les colorants acides, est moins prononcée que celle de la peau proprement dite. Il s'ensuit qu'elle acquiert une coloration plus foncée, par le tannage, et moins forte, par la teinture aux matières basiques, et, comme elle est sujette à s'altérer, pendant les opérations préliminaires du dépilage et du déchaulage, cette irrégularité dans l'absorption de matières colorantes constitue un grand inconvénient. Cet inconvénient, se faisant sentir surtout avec les couleurs basiques, produit le phénomène du « bronzage », c'est-à-dire un déchivisme très prononcé ; les couleurs acides sont beaucoup moins actives, sous ce rapport. Les matières colorantes basiques teignent très rapidement, par suite de leur grande affinité pour les tanins, mais la teinture est irrégulière et ne pénètre pas assez profondément dans le cuir. Et, lorsque le tanin soluble n'est pas préalablement éliminé, par des lavages répétés, il suinte dans le bain de teinture et précipite des laques tanniques insolubles qui, tout en affaiblissant la coloration, adhèrent à la surface du cuir. Cet inconvénient que présentent les colorants basiques, par suite de leur fixation trop rapide, peut être diminué parfois, en acidifiant légèrement le bain de teinture par un acide faible, comme l'acide acétique ou l'acide lactique. La précipitation des laques tanniques peut être évitée, en fixant préalablement les tanins au moyen d'émétique ou de tout autre sel métallique approprié.

Mais l'emploi de matières colorantes acides entraîne également quelquefois certaines irrégularités dans la surface du cuir ; d'autre part, l'affinité de la couleur est trop faible, pour permettre l'utilisation complète du bain de teinture. L'addition de sels à acide faible, tels que le tartre, ou de sels analogues au sulfate de sodium, qui forment des sels hydratés, rend l'opération de teinture moins rapide, tandis que les acides l'accélèrent ordinairement, et ce même phénomène se produit également en présence de sel ordinaire, qui diminue la solubilité de la couleur. On préfère généralement additionner le bain de teinture d'acides faibles, comme l'acide acétique ou l'acide lactique, ou de sels acides, tel que le bisulfate de sodium, et, si c'est ce dernier qui est employé, il convient d'en éliminer complètement les dernières traces. Il n'est pas douteux que la rapide usure de reliures et d'objets d'ameublements est fréquemment due à l'emploi peu rationnel d'acide sulfurique.

Et, même complètement éliminé, cet acide laisse des traces ineffaçables : il sature toutes les bases, telle la chaux, qui, se rencontrant dans les cuirs, en combinaisons avec des acides faibles, pourraient constituer un moyen de protection contre l'acide sulfurique provenant du gaz d'éclairage.

L'emploi des couleurs naturelles, dans la teinture du cuir tanné aux matières végétales, si fréquent

autrefois, a été peu à peu abandonné, si ce n'est pour la production des teintes noires. Le cuir ne peut être mordancé, d'une manière satisfaisante, en vue de l'emploi de ces couleurs, mais elles possèdent une certaine affinité naturelle pour le cuir tel quel, et ce n'est généralement qu'après leur application que la coloration est provoquée par un mordant métallique.

Les sels de fer, de chrome et d'étain, ainsi que l'alun sont employés à cet usage, et ces corps n'agissent pas seulement sur la matière colorante absorbée, mais fréquemment aussi sur les tanins et les matières colorantes provenant des matières tannifères. Cependant, même pour la production des teintes noires, on a de plus en plus recours aux couleurs de goudron de houille, soit qu'on les emploie seules, soit qu'on les utilise pour renforcer la coloration produite par le fer. Il faut citer, à ce sujet, en premier lieu, les couleurs suivantes : Noir C. L. de Claus et Ree, les corvolines de la Badische, Noir de Naphtylamine, Gris d'aniline et Bleu noir de naphtol de Casella. Les teintes noires produites par les couleurs de goudron de houille sont plutôt d'un violet foncé que d'un noir terne, et, pour les accentuer, on peut avoir recours à certaines matières colorantes jaunes ou brunes, ce qui, du reste, est réalisé dans quelques-unes des couleurs mentionnées plus haut. Généralement, les teintes noires sont produites par l'action du fer ou du chrome sur le tanin du cuir même ou sur le bois de campêche. Comme le cuir est fréquemment graissé et que la formation satisfaisante de laques tanniques ou de campêche n'est possible qu'en présence d'une base, à même d'absorber l'acide mis en liberté et provenant du sel de fer, l'infusion de bois de campêche est rendue alcaline par la soude ou l'ammoniaque, et le cuir en est brossé ou bien il y est plongé. Ou bien, on peut aussi soumettre le cuir tanné à un traitement préliminaire à la soude ou à l'ammoniaque, en solution diluée. Mais ces solutions exerçant une action puissante sur le cuir, le rendant dur et peu résistant, il faut veiller à ce qu'elles ne soient pas trop concentrées.

L'effet que doit produire ce traitement aux alcalis ne consiste pas seulement à mouiller la surface graisseuse, mais aussi à éviter une pénétration trop profonde de la couleur, et cela en déterminant la précipitation rapide de la laque colorée. Dans ces derniers temps pourtant, on exige parfois que les cuirs soient colorés de part en part, et, dans ce cas, il conviendrait de renverser le traitement, c'est-à-dire qu'on commencerait avec une solution faible d'un sel ferreux, avec addition, le cas échéant, d'acétate de sodium ou de tartrate de potassium, et qu'on finirait avec une solution alcaline de bois de campêche. Au point de vue de la durée du cuir, l'emploi de sels de fer n'est pas tout à fait irréprochable ; quoi qu'il en soit, ces combinaisons doivent être employées avec prudence, il est important surtout d'en éviter tout excès, de saturer, à l'aide de bases fixes, les acides forts provenant de la décomposition de sels de fer et, si possible, d'enlever ces acides, par des lavages répétés.

Les cuirs noirs, teints au fer, finissent, le plus souvent, par perdre leur coloration, et ils deviennent bruns ou rouges, suivant qu'on avait eu recours aux tanins ou au bois de campêche : en même temps, la surface en devient cassante ou friable. Ce fait est dû, en grande partie, aux oxydes de fer qui agissent par leur oxygène.

Exposées à la lumière, ces combinaisons sont réduites à l'état minimum et oxydent la matière organique ; à l'obscurité, elles se réoxydent, et ces phénomènes se renouvellent constamment. Il est donc de la plus haute importance d'éviter tout excès de colorant organique et d'employer des quantités de sels de fer aussi petites que possible. Généralement, on néglige d'observer ces précautions, et les mauvais résultats que l'on obtient alors se manifestent surtout avec l'application de sels de fer, sans bois de campêche.

L'emploi, avant et après l'application du fer, de solutions alcalines de sumac, de gambir ou de bois de campêche, peut diminuer le mal. D'une manière générale, les cuirs colorés en noir par des sels de fer sont enduits de graisse, ce qui les rend plus durables, les laques étant ainsi mises à l'abri du contact de l'air, en même temps qu'il y a formation de savons de fer bien stables. Il est certain qu'on emploie aussi des savons proprement dits, pour la teinture en noir et le finissage, mais ce point mérite plus d'attention. Les savons durs, à base de soude et d'acide stéarique, constituent un excellent moyen pour obtenir un brillant pas trop vif : le savon est appliqué, à l'état de gelée, de manière à former un enduit très mince, et, après dessiccation, on polit avec un morceau de flanelle ou une brosse. Ces gelées de savons dissolvant beaucoup de couleurs acides peuvent être employées pour la teinture. Pour obtenir un brillant vif, on utilise du shellac dissous dans du borax ou de l'ammoniaque, en solutions diluées. Ces deux enduits conviennent très bien pour enrayer la tendance qu'ont les cuirs teints en noir au fer de salir ou de s'érailler, défaut qui est dû à ce que des laques de fer se précipitent à la surface, au lieu de se combiner à la fibre, et qui se manifeste surtout lorsqu'on emploie des encres ou qu'on mélange, à la surface du cuir même, le mordant et la matière colorante.

Les encres sont ordinairement à base d'un sel ferreux et de bois de campêche ou de tanin, avec addition d'un noir d'aniline quelconque, ce qui fait que la laque colorée ne peut se produire que par un effet d'oxydation. Dans le tannage végétal, le chrome n'est guère employé ; ce corps ne donne du noir qu'avec le bois de campêche, tandis qu'avec les tanins il donne naissance à des combinaisons qui n'ont aucun pouvoir colorant ; de plus, les bichromates sont très nuisibles pour le cuir. Cependant, dans les procédés de tannage autres que le tannage végétal, le chrome joue un rôle important, au point de vue de la production de teintes noires.

Dans les cuirs préparés à l'alun, la fibre primitive est beaucoup moins attaquée que dans les cuirs tannés aux matières végétales. L'alun ou le sulfate d'aluminium seuls ne sont point capables de produire du bon cuir ; la présence de sel ordinaire est indispensable, sinon la quantité de combinaison d'aluminium absorbée est très petite et les fibres gonflent. Mais en présence de sel, l'absorption est bien plus active et le gonflement est évité. L'explication de ce phénomène ne gît pas dans la formation de chlorure d'aluminium, car, bien que ce sel se forme, il a été prouvé que son action, en l'absence de chlorure de sodium, n'est pas beaucoup plus satisfaisante que celle de l'alun seul. On sait depuis longtemps que le sel empêche l'action gonflante des acides sur la peau, sans qu'il diminue, en quoi que ce

soit, leur absorption, et ce fait peut être expliqué par les théories osmotiques modernes. La peau ainsi traitée se transforme en cuir, mais si l'on enlève le sel, par des lavages, l'acide est retenu par la peau qui reprend son état de peau gonflée. Il est probable que, bien que l'acide et l'alumine soient absorbés en quantités équivalentes, ces corps sont dissociés et combinés à différents groupes dans la molécule de gélatine. Le sel exerce son action en ce sens qu'il permet l'absorption de l'acide, sans que celui-ci produise un gonflement, et qu'il augmente la force dissociante de la peau. Si, au lieu d'employer un sel d'aluminium normal, on prend un sel basique, on peut obtenir un tannage satisfaisant, sans intervention de sel, parce que c'est une combinaison basique qui est absorbée, et le cuir produit est moins attaqué par le lavage. Dans le cas analogue de tannage au chrome, on peut enlever la plus grande partie ou même la totalité du résidu acide de la combinaison basique, en lavant le cuir tanné avec des solutions alcalines, et on obtient un cuir qui résiste très bien, même à l'eau chaude. Avec plus de peine, ou peut arriver au même résultat avec le cuir tanné à l'aluminium mais, tout excès d'alcali détruit les qualités du cuir.

Le cuir à l'alun absorbe facilement les colorants acides et basiques, tandis que le cuir au chrome a perdu toute affinité pour ces derniers. Ces deux variétés de cuir absorbent sans difficulté les tanins végétaux, ce qui confirme l'existence de groupes non saturés dans la molécule de gélatine, groupes à même de fixer des acides. Les tanins, en effet, tannent les peaux gonflées à l'acide sulfurique qu'ils semblent déplacer.

L'extrait de campêche, sans alcali, teint le cuir tanné en jaune, le cuir à l'alun en violet bleu et le cuir au chrome en violet noirâtre. Les couleurs du groupe de l'alizarine colorent très bien le cuir au chrome, parce que sa résistance à l'action de l'eau chaude permet d'opérer à des températures beaucoup plus élevées qu'avec la plupart des autres variétés de cuirs. Le tanin que renferme le bois de teinture diminue la force du cuir au chrome.

En ce qui concerne la teinture des cuirs tannés à l'huile et à l'aldéhyde, on ne peut dire que bien peu de chose. C'est à peine si ce sujet a été étudié, au point de vue scientifique, et nos connaissances pratiques sont encore bien faibles, pour autoriser d'émettre une théorie.

Absorption d'acide chromique par la peau.

Par **MM. H. R. Procter** et **E. F. Hamer.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1900, p. 226.)

Il y a quelques années [1], Heal et Procter avaient montré que l'acide chromique, provenant de la décomposition, par l'acide chlorhydrique, d'une solution de bichromate de potassium, est rapidement et presque complètement fixé par la peau, tandis que le bichromate n'est pas absorbé, comme tel. Comme il est fréquemment nécessaire de déterminer la quantité d'acide chromique libre que contient une liqueur tannante, des expériences nouvelles ont été faites, en collaboration avec G. H. Russell. Ces expériences ont eu pour but de voir si la poudre de peau pourrait être employée comme réactif de séparation, mais il a été constaté que la présence de sel commun, dans la liqueur, exerce une grande influence sur l'absorption. Les essais que nous allons décrire ont été faits en vue d'établir, tout en variant les conditions de l'expérience, jusqu'à quel point cette absorption peut être poussée. Ces essais ont porté sur un échantillon de peau de mouton à 80 °/₀ d'eau, échantillon dont deux pièces, pesant chacun 5 grammes, ont été prélevées et respectivement marquées I et II.

La pièce I, placée dans un flacon bouché, a été recouverte de 25 centimètres cubes d'une solution de bichromate de potassium ordinaire, contenant 49 grammes de sel par litre, et de 25 centimètres cubes d'eau.

La pièce II a été soumise au même traitement, mais l'eau a été remplacée, dans ce cas, par 25 centimètres cubes d'une solution contenant 2 grammes de sodium.

Les flacons ont été soumis, pendant une heure, à l'action d'un appareil rotatif, et agités de nouveau, pendant le même laps de temps, après un repos de 30 minutes. La peau a été laissée, dans le bain, environ 12 heures encore, de manière qu'il y eût équilibre entre les solutions absorbées et les solutions non absorbées.

La liqueur primitive a été titrée à la soude normale, en présence de phénolphtaléine : elle contenait 1,213 gr. de bichromate dans 25 centimètres cubes. De plus, le même volume de solution renfermait 0,00625 gr. d'acide chromique, dosé par le procédé de Heal [2]. Ce corps constitue évidemment une impureté du sel employé.

Liqueur I. Cette liqueur contenait primitivement 25 centimètres cubes de solution de bichromate, 29 centimètres cubes d'eau, y compris l'eau provenant de la peau, et 1 gramme de peau sèche. La liqueur résiduelle ne contenait plus que 1,191 gr. de bichromate, c'est-à-dire que 1 gramme de peau sèche avait absorbé 0,022 gr. de bichromate, soit 2,2 °/₀. Cependant, comme la solution primitive renfermait une quantité d'acide chromique libre équivalant à 0,018 gr. de bichromate et certainement absorbé par la peau, l'absorption n'a porté, en réalité que sur 0,004 gr. de bichromate, soit 0,4 °/₀.

Liqueur II. L'absorption, après déduction de l'acide chromique libre, est représentée par 0,008 gr. de bichromate ou 0,8 °/₀.

Pour confirmer les résultats obtenus, nous avons fait une série d'autres expériences, en remplaçant

---

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1895, 248.
(2) *Loc. cit.*

la peau par la poudre de peau, telle qu'elle est employée au dosage du tanin. Notre poudre de peau ne contenait qu'une petite quantité de matières solubles et environ 14 °/₀ d'humidité. Chaque essai a été fait sur 5 grammes de poudre, qui a été traitée de la manière décrite plus haut, si ce n'est que la solution de bichromate a été préparée au moyen de sel pur, exempt d'acide chromique libre, et que la rotation a duré 2 heures 1/2.

Nous représentons par I*a* l'essai sans sel, et par II*a* l'essai avec sel, et voici les résultats obtenus :

Quantités de bichromate contenues dans 25 centimètres cubes de liqueur primitive

	Liqueur primitive	Liqueur I*a*	Liqueur II*a*
Méthode à la soude	1,25 gramme	1,23 gramme	1,21 gramme
Méthode à l'hyposulfite . . .	—	1,225 »	1,21 »

Absorption

	Dans la liqueur I	Dans la liqueur II
Méthode à la soude	0,02 gramme	0,04 gramme
Méthode à l'hyposulfite	0,025 »	0,04 »

Unités pour cent de poudre de peau

	Liqueur I	Liqueur II
Méthode à la soude	0,4 gramme	0,8 gramme
Méthode à l'hyposulfite	0,5 »	0,8 »

Les liqueurs résiduelles ne renferment que du bichromate et la solution primitive étant exempte d'acide chromique libre, il est évident que l'acide chromique a été absorbé, sous forme de bichromate.

D'autre part, ces résultats prouvent que la présence de sel augmente l'absorption, mais néanmoins cette absorption, comparée à l'absorption d'acide chromique libre (pouvant atteindre 8-10 °/₀), est si minime qu'elle peut être négligée, au point de vue pratique.

Absorption des sels de chrome basiques par la peau

Par **MM. H. R. Procter** et **R. W. Griffiths.**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1900, p. 223.)

Il y a bien longtemps déjà, en 1858, Knapp avait montré qu'on pouvait préparer du cuir, par l'action de solutions de sels de chrome basiques sur la peau, mais jusqu'à présent on ne sait pas encore, d'une manière certaine, comment se comporte le sel basique absorbé. Les essais que nous allons décrire ont eu pour but d'élucider cette question, ils ont été faits en vue de déterminer si le sel absorbé présente la même acidité que dans le bain, ou bien si son degré d'acidité a augmenté ou diminué, par le fait de l'absorption.

Cette question, tout en présentant un intérêt théorique, est de la plus haute importance au point de vue pratique. Car, pour renforcer un bain de chrome partiellement épuisé, il est indispensable d'en rétablir la basicité première, mais on ne connaît pas, à l'heure actuelle, de moyen facile pour effectuer cette détermination. De plus, nous nous sommes proposé d'étudier la manière dont a lieu l'absorption du sel de chrome, en additionnant le bain de sel ordinaire, qui a la réputation de produire un cuir sinon plus mince, du moins plus doux.

Ces différents problèmes, s'appliquant également au tannage à l'alun, avaient attiré l'attention de plusieurs chimistes. Berzelins (1) est d'avis que, dans le tannage à l'alun, un sel basique est absorbé, mais Knapp (2) avait montré que la liqueur résiduelle provenant de solutions d'alun et de chlorure d'aluminium a la même composition que la liqueur première. Or, cette conclusion est en désaccord complet avec les recherches de chimistes modernes. Certes, le problème n'est point facile à résoudre, parce qu'il n'existe pas de procédé pratique pour déterminer l'acidilé de sels basiques, si ce n'est de doser la totalité des acides et des bases en présence, et, en pratique, ces dosages sont rendus plus pénibles encore par la présence de sodium et de potassium, à l'état de sels des mêmes acides. Dans le cas de l'emploi de sel, la difficulté est plus grande encore, par suite de la présence de chlore, à l'état de combinaison inconnue. Et, comme les chlorures de chrome et d'aluminium sont facilement absorbés par la peau, les sels fixés consistent probablement en un mélange de chlorures et de sulfates.

Nos expériences ont porté sur des morceaux prélevés au côté externe d'une peau de mouton, déchaulée au moyen d'une solution d'acide borique et de phénol, et lavée ensuite, à plusieurs reprises. Voici la méthode que nous avons suivie, pour la première série de nos essais. Deux prises d'essai d'alun de chrome, de 10 grammes chacune, ont été placées dans deux flacons et dissoutes dans 80 centimètres cubes d'eau distillée ; les solutions obtenues ont été additionnées, par petites portions à la fois, de 3 grammes de carbonate de sodium, dissous dans 20 centimètres cubes d'eau.

L'une des solutions a été traitée, en outre, par 7 grammes de sel ordinaire, dans 20 centimètres cubes d'eau. Des pièces de peau, exprimée et encore humide, pesant chacune 50 grammes, ont été introduites

(1) *Lehrbuch*, 9, 372. — (2) *Natur und Wesen der Gerberei*, 1858.

dans de grandes bouteilles, et arrosées de 200 centimètres cubes d'eau. Les bouteilles ainsi chargées et bien bouchées ont été soumises à l'action d'un appareil rotatif, et additionnées, de demi-heure en demi-heure, d'une des solutions de chrome, par 30 centimètres cubes à la fois. Après que la moitié des solutions de chrome eut été consommée, la peau a été abandonnée au repos, pendant une nuit, et l'opération a été reprise le lendemain, jusqu'à ce que la peau fût tout à fait percée et présentât une coloration uniforme.

Le cuir produit a été bien exprimé, de manière à être presque sec, et nous avons prélevé alors, à chacune des pièces, un échantillon pour l'analyse. Le restant, lavé et placé dans des bouteilles, dont chacune contenait 1,5 gr. de borax, dissous dans une quantité d'eau suffisante pour recouvrir entièrement le cuir, a été de nouveau soumis à l'action de l'appareil rotatif, pendant une demi-heure. Après quoi, les cuirs ont été exprimés de nouveau et desséchés.

Les liqueurs chromiques résiduelles avaient alors respectivement un volume de 356 centimètres cubes et de 352 centimètres cubes, liqueurs qu'il y a lieu de différencier en liqueur sans sel et liqueur avec sel. Nous avons introduit alors, dans ces liqueurs, de nouvelles pièces de peau, exprimées et humides, comme antérieurement. La pièce placée dans la liqueur sans sel pesait 35 grammes, celle qui a été mise dans la liqueur avec sel était de 33 grammes. Après avoir fait marcher l'appareil rotatif, pendant 22 heures, nous avons exprimé les cuirs et en avons prélevé des échantillons pour l'analyse. Cette opération avait constitué le second tannage sans sel et le second tannage avec sel, et nous avons encore fait un troisième et un quatrième tannage.

Dans chacun des deux cas, le quatrième tannage a été fort imparfait et la liqueur a été à peu près épuisée. Nous avons alors opéré l'analyse des cuirs et des liqueurs résiduelles. Comme les cendres provenant de cuirs à chrome sont insolubles dans les acides, il a été nécessaire, pour avoir le chrome en solution, de les fondre avec du carbonate de soude. Le chromate obtenu a été dissous dans l'eau, acidifié par l'acide chlorhydrique, et l'acide chromique a été évalué, par voie titrimétrique, à l'aide d'iodure de potassium et d'hyposulfite de sodium. L'acide sulfurique a été déterminé dans une portion spéciale de la même liqueur. Dans le cas où nous avons employé du sel, les chlorures ont été dosés dans un échantillon spécial de cuir. Malheureusement, la nécessité d'opérer la fusion par le carbonate de sodium ne permet pas de doser le sodium et le potassium, dans les cendres, et comme ces métaux se trouvent partiellement sous forme de sulfate (et de chlorures), nous avons été obligés de faire de nouveaux essais, pour pouvoir les doser. Ces nouveaux essais nous ont montré que les précautions prises, en premier lieu, n'avaient pas été suffisantes, pour déterminer l'homogénéité complète des différentes parties du cuir produit par le même tannage. D'autre part, nous avons constaté, conformément à nos prévisions, que, à mesure que les liqueurs s'épuisaient, la quantité de chrome fixée par le cuir allait en diminuant, tombant de 2,9 % à 1,4 %, dans le tannage avec sel, et de 3,7 % à 1,0 %, dans le tannage sans sel.

On peut admettre que le cuir complètement tanné nécessite la présence de 3 % de chrome environ. En comparant les deux tannages, on est à même de voir que le sel ne facilite nullement l'absorption de chrome ; bien au contraire, la quantité de chrome fixée par la peau est moindre, et l'épuisement du bain est moins rapide et complète que dans le cas de tannage sans sel. Mais ce fait ne constitue pas nécessairement un désavantage, au point de vue pratique, les cuirs tannés en présence de sel étant plus doux et plus minces.

La quantité d'acide sulfurique trouvée dans le cuir a été approximativement constante, pour tous les essais s'élevant en moyenne jusqu'à 2,6 % (sur cuir sec), et augmentant, plutôt que diminuant, à mesure que le bain s'épuisait. Environ 1 % d'acide sulfurique se trouve sous forme de sulfates alcalins solubles, faciles à enlever par lavage, et seulement mécaniquement retenus par le cuir. C'est pourquoi nous avons procédé à une deuxième série d'expériences, et cette fois-ci nous avons enlevé ces sulfates, par lavage, nous les avons jetés dans les liqueurs résiduelles, de manière à pouvoir déterminer les sels réellement fixés par le cuir, et à constater les changements que subit la composition des bains épuisés. Pour chaque essai, la liqueur tannante a été préparée au moyen de 100 centimètres cubes d'une solution d'alun de chrome à 10 %, additionnée de 25 centimètres cubes d'une solution normale de carbonate de sodium soit 1,32 gr. Na^2CO^3.

L'opération du tannage a été faite comme plus haut et poursuivie pendant 19 heures. Nous avons employé, pour chaque cas, 100 grammes de peau de mouton humide, recouverte de 200 centimètres cubes d'eau. Un des essais a été fait en présence de 25 centimètres cubes d'une solution de sel ordinaire à 20 %.

Les différents résultats obtenus sont réunis dans les tableaux suivants.

TABLEAU I

QUANTITÉS EMPLOYÉES ET TROUVÉES

	Tannage sans sel		Tannage avec sel		
	Cr	SO^4	Cr	SO^4	Cl
Liqueur résiduelle	0,369	3,032	0,420	3,162	2,910
Fixé par le cuir	0,725	0.994	0,625	0.864	0,150
	1,094	4.026	1,045	4,026	3,060
Différence	0,054	—	1,005	—	3,014
Moins quantité SO^4 se trouvant dans la peau	—	0,186	—	0,186	—
Composition théorique de la liqueur tannante	1,040	3,840	1,040	3,840	3,050

TABLEAU II

COMPOSITION DES CUIRS

	Cuir sans sel 20,07 grammes desséchés à 100°C			Cuir avec sel 20,74 grammes desséchés a 100°C		
	Lavé	Extrrait par le borax	Laissé dans le cuir	Lavé	Extrait par le borax	Laissé dans le cuir
Cr	3,6	—	3,6	3,0	—	3,0
SO^4	5,0	3,0	2,0	4,2	2,5	1,7
Cuir par différence	91,4	—	—	92,1	—	—
Cl	—	—	—	0,7	0,5	0,2
	100,0			100,0		

TABLEAU III

RELATION ENTRE Cr^2 ET LES ACIDES, DANS LE CUIR ET LES LIQUEURS RÉSIDUELLES

Liqueur tannante	$Cr^2(SO^4)$ 1,8
Cuir sans sel	$Cr^2(SO^4)$ 1,21
Liqueur sans sel	$Cr^2(SO^4)$ 2,6
Cuir avec sel	$Cr^2(SO^4)$ 1,2 (Cl^2) 0,5
Liqueur avec sel	$Cr^2(SO^4)$ 2,3

Les chiffres indiqués dans le tableau III n'expriment pas la constitution réelle du sel, mais indiquent simplement le nombre relatif de molécules de Cr^2, de SO^4 et de Cl^2, en présence.

Ces proportions sont évidemment représentées, le plus souvent, par des nombres fractionnaires, les sels basiques pouvant être considérés comme des mélanges contenant des proportions variables de sels normaux, d'oxydes et d'hydrates.

Les chiffres indiqués sont obtenus de la manière suivante :

$$\frac{\text{Poids de } Cr^2}{104} : \frac{\text{Poids de } SO^4}{96} = 1 : x.$$

Considérons tout d'abord le cas plus simple du cuir sans sel.

La composition du sel de chrome, dans la liqueur primitive, est obtenue en défalquant l'acide sulfurique (SO^4) en présence, et cela non seulement sous forme de K^2SO^4, dans l'alun de chrome, mais aussi sous forme de Na^2SO^4 résultant de Na^2CO^3. Dans ce cas, nous trouvons que le sel de chrome est représenté par Cr^2 combiné à $(SO^4)^{1,8}$ au lieu de $Cr^2(SO^4)^3$, tel qu'il existe dans l'alun de chrome. En ce qui concerne le cuir non boraté, on trouve que la composition est $Cr^2(SO^4)^{1,2}$, ce qui indique clairement que le sel de chrome basique a été fixé en proportion légèrement supérieure à la quantité contenue dans le bain de tannage. D'un autre côté, en déduisant les sulfates alcalins de la liqueur résiduelle, on constate que le sel de chrome non fixé est devenu plus acide, soit $Cr^2(SO^4)^{2,6}$.

Au point de vue du tannage avec sel, les résultats obtenus sont à peu près identiques : la basicité de la liqueur primitive est la même que dans le cas précédent, quoiqu'il soit probable que Cl^2 a partiellement remplacé SO^4, dans le radical acide du sel.

Dans la liqueur résiduelle, la proportion de chrome à SO^4, est comme 2 est à 2,6, mais nous ne possédons aucun moyen permettant de déterminer directement la relation qui existe entre Cl^2 et SO^4, des sels alcalins de ces deux radicaux se trouvant dans la liqueur. Cependant, le cuir renferme, combiné à Cr^2, 1,2 mol. de SO^4 et 0,5 mol. de Cl^2, ce qui montre que, dans ce cas, l'acidité est plus grande qu'avec le cuir sans sel, bien que la proportion de SO^4 seul soit, en réalité, moins forte. Ce fait implique évidemment une acidité moins prononcée, dans les liqueurs ; une partie de SO^4, considérée comme étant combinée au chrome de la liqueur, a été en réalité consommée pour la mise en liberté du chlore et existe sous forme de Na^2SO^4. En déduisant la quantité de celui-ci, soit 0,3 mol. pour Cr^2, dans la liqueur, on obtient une acidité réelle de 2,3 mol. acides pour Cr^2, acidité moindre que dans le cas de liqueur sans sel qui est comme Cr^2 : $(SO^4)^{2,6}$. Il est donc évident que les liqueurs épuisées doivent non seulement être renforcées, mais qu'elles doivent aussi être additionnées d'hydrate de chrome ou d'un sel alcalin, corps destinés à en augmenter la basicité. Si on employait, à cet usage, du carbonate de sodium, les liqueurs renfermeraient d'abondantes quantités de sulfate de sodium. Or, nos essais ne nous permettent pas encore de dire si ce fait est à même de causer des dommages. En supposant que tel serait le cas, le carbonate de baryum ou de calcium pourrait résoudre la difficulté.

Nos résultats, c'est-à-dire la fixation d'un sel plus basique que celui qui se trouve dans la liqueur, diffèrent de ceux de Krutwig et Dalimier [1]. Ces auteurs avaient, il est vrai, eu recours aux sels nor–

(1) *Revue universelle de mines*, 48, [3], 23.

maux, $Cr(SO^4)^2$, et il est bien possible que le sel basique de la liqueur tende à revenir à cet état, permettant en même temps, à la peau, de fixer facilement l'oxyde dissous. Or, les sels normaux sont incapables, du moins sans addition de sel, de produire un cuir satisfaisant.

Il est probable que la basicité des sels absorbés est en relation intime avec la constitution des sels qui se trouvent dans le bain de tannage et avec la concentration de ce dernier. Car la peau non tannée possède une grande avidité pour les acides, et il est fort probable que la relation entre le chrome et l'acide absorbés pourrait être complètement modifiée, si on changeait les deux facteurs en question. Nous sommes d'avis que nos conclusions peuvent être acceptées, au point de vue des conditions dans lesquelles se fait ordinairement le tannage. Après que la peau, retirée du bain de chrome, eut été bien lavée, elle est complètement convertie en cuir; cependant on a constaté que la durée et la résistance de ce cuir sont augmentées encore, lorsqu'on en élimine, par un traitement aux alcalis, une plus grande quantité d'acide. Dans ce but, on emploie généralement du borax, en solution à 0,5 $^0/_0$, mais on peut très bien le remplacer par d'autres composés alcalins, comme le carbonate de calcium ou le bicarbonate de sodium.

Des quantités pesées des cuirs produits, soit 12 grammes, après dessication à 100° C., ont été traitées par 2 grammes de borax, dissous dans 50 centimètres cubes d'eau. Il n'y avait pas perte de chrome, mais des quantités considérables d'acide sulfurique et de chlore, dans le cas du cuir avec sel, ont été entraînées. Les colonnes 2, 3, 5 et 6 du tableau II montrent les quantités d'acide (et de chlore) éliminées par le borax, et le changement qu'a subi, de ce chef, la composition des cuirs. On peut constater que la proportion acide : chrome, dans les cuirs boratés, est fortement diminuée. Les sels qui restent dans le cuir sont tribasiques, et la relation est de $Cr^2(SO^4)^{0,6}$, pour le tannage sans sel, et de $Cr^2(SO^4)^{0,6}(Cl)^{0,1}$, pour le cuir avec sel.

Nouveau procédé de dosage des matières tannantes.

Par **MM. L. Specht** et **F. Lorenz.**

(*Chemiker Zeitung*, 1900, p. 170)

Le procédé repose sur la précipitation de la safranine sous forme de laque antimonio-tannique et sur l'action réductrice qu'exerce l'hyposulfite sur la safranine. La matière tannifère est précipitée par l'émétique et la safranine, dont l'excès est titré à l'hyposulfite. Le titre de ce dernier est établi au moyen de safranine pure. Le nombre de centimètres cubes consommés indique la quantité de safranine qui n'a pas pris part à la réaction, et la différence entre ce chiffre et celui qu'on a obtenu avec la quantité primitivement employée permet d'évaluer la safranine nécessaire pour former la laque, et, par conséquent, la valeur de la matière tannifère. Pour pouvoir exprimer cette valeur relative par des chiffres, il est nécessaire de titrer, dans les mêmes conditions, un tanin de composition bien connue.

Les nombreux essais que nous avons faits, pour étudier la valeur de notre procédé, nous ont donné des résultats tout à fait satisfaisants.

Comme tanin type à 100 $^0/_0$, nous avons employé, après l'avoir desséché à 100°C, l'Acid tannic. leviss. Ph. G. III de Schering et C°, Berlin.

La safranine T de la Badische Anilin und Soda Fabrik dont nous nous sommes servis a été préalablement purifiée par cristallisations répétées dans l'alcool. Pour diminuer, autant que possible, l'action oxydante de l'oxygène de l'eau, nous avons toujours eu recours à de l'eau bouillie. Au lieu d'hyposulfite de sodium, nous avons employé de l'hyposulfite d'ammonium, bien plus stable. Pour préparer ce réactif, on fait un mélange de 50 grammes de poussière de zinc et de 100 grammes d'eau, et on y ajoute 600 centimètres cubes de solution de bisulfite d'ammonium à 20°Bé, neutralisée par l'ammoniaque. Il faut que, pendant cette opération, la température ne soit pas supérieure à 36°.

Après avoir laissé déposer, on prélève 75 centimètres cubes de liqueur claire que l'on verse dans 2 litres d'eau. Il se sépare un précipité floconneux que l'on laisse déposer et, pour mettre la liqueur à l'abri de l'oxygène de l'air, on la recouvre d'une couche d'huile minérale.

On doit considérer, comme terme du titrage, le moment même auquel se produit une décoloration complète.

RÉSINES

Sur la térébenthine du mélèze (larix decidua) ou térébenthine de Venise

Par **MM. A. Tschirch** et **G. Weigel.**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXVIII, p. 387-410 ; juillet 1900.)

Ce mémoire et le suivant forment les n[os] 31 et 32 d'une longue série de travaux relatifs à l'étude chimique des matières résineuses, travaux qui ont été publiés depuis huit ans par le Prof. A. Tschirch, de l'Université de Berne, en collaboration avec plusieurs de ses élèves, sous le titre « Untersuchen über die Sekrete ». Un résumé des résultats fournis par les premiers de ces travaux a déjà été reproduit dans le *Moniteur*, il y a trois ans (Henry Trimble, *Progrès réalisés dans l'étude des résines*, *Moniteur scientifique*, septembre 1897, p. 666).

Les recherches entreprises par le Prof. A. Tschirch et ses élèves, principalement celles qui portent sur les matières résineuses extraites des principaux arbres de la famille des abiétinées, sont basées sur les deux principes suivants : 1° n'étudier que des résines de provenance sûre, fournies par un arbre bien déterminé ; 2° les soumettre à une méthode de recherches qui soit parfaitement uniforme. Comme la plupart des auteurs antérieurs ont employé des méthodes très diverses pour l'étude des produits résineux, et qu'ils ont pris souvent comme point de départ des produits commerciaux mal définis, mélanges de résines issues d'arbres analogues, mais non identiques, leurs données sont très peu concordantes, et leurs conclusions également : les recherches actuelles sont à l'abri de ces reproches et fourniront probablement l'explication de ces discordances.

Historique

Le premier auteur qui ait abordé l'étude chimique de la térébenthine du mélèze (ou térébenthine de Venise : c'est en effet dans cette ville que s'est tout d'abord concentré le commerce de cette sorte de térébenthine) est Unverdorben (*Ann. v. Poggendorf*, t. XI, p. 27 ; 1827). Il y trouva, comme composant principal, un corps de nature acide, qu'il nomma acide pinique ; avec lui se trouvent mélangés : un corps indifférent vis à-vis des alcalis ; une huile volatile, facile à distiller ; une autre huile moins facile à distiller, ayant une très grande tendance à se résinifier ; des traces d'acide succinique ; enfin une matière extractive douée d'un goût amer. Son mémoire ne parle pas d'acide cristallisé, et ne contient aucune analyse élémentaire des corps ainsi isolés.

Maly (*Liebigs Annalen*, t. CXXIX, p. 94 ; 1864) étudia, non le baume résineux fraîchement exsudé, mais le produit de sa dessiccation sur l'arbre (1). En le traitant par l'alcool dilué, il obtint un résidu cristallin, duquel il prépara le sel d'argent, et qui doit être identique à l'acide abiétique.

Ducommun (*Thèse* Berne, 1885) ne put réussir à extraire de la térébenthine du mélèze un corps cristallisable, bien que, plusieurs années auparavant, Cailliot (*Thèse* Strasbourg, 1830) en ait décrit un, auquel il donna le nom de laricine.

Enfin, tout récemment, Bamberger et Landsiedl (*Monatshefte f. Chemie*, t. XVIII, p. 481 ; 1897 — et t. XX, p. 647 ; 1899) ont repris, après Maly, l'étude du baume desséché sur l'arbre. Ils ont obtenu des résultats très différents de ceux des précédents auteurs ; ils ont isolé en particulier un corps cristallin de nature alcoolique ou phénolique, le laricirésinol.

Il résulte de toutes ces données que la dessiccation du baume naturel, telle qu'elle s'effectue sur l'arbre sous l'action simultanée de l'air et de la lumière, ne modifie pas seulement le baume lui-même au point de vue des proportions relatives de ses composants, mais qu'elle altère encore ces derniers en modifiant leur composition et leur nature chimique. Dans des recherches précises, il sera donc nécessaire de distinguer soigneusement entre le baume frais, tel qu'il exsude de l'arbre, et celui qui a subi une altération, soit par l'effet naturel de la dessiccation, soit par des traitements artificiels quelconques.

Matière première. — Ses propriétés

On a employé deux produits commerciaux garantis naturels, fournis par les maisons Cœsar et Loretz (Halle) et Carl Haaf (Berne), ainsi qu'une térébenthine spécialement recueillie pour ces recherches dans le Tyrol méridional par la pharmacie Crescini (Pergine). Ces trois matières se sont montrées parfaitement identiques durant tout le cours des recherches.

Elles étaient sensiblement transparentes, claires, faiblement fluorescentes. Leur couleur variait du jaune foncé au jaune brun ; leur consistance était celle d'un liquide épais, parfois visqueux ; leur odeur était fortement aromatique, rappelant celle de l'essence de térébenthine et un peu celle du muscat ; leur goût était un peu amer et à peine piquant. Poids spécifique, 1,1850. La mesure de l'indice de méthyle par le procédé Zeisel a donné un résultat négatif.

Par dessiccation lente à l'air, la térébenthine du mélèze se transforme en un vernis transparent, qui

(1) Ce produit correspond au galipot récolté dans les Landes sur le pin maritime.

ne paraît pas avoir de structure cristalline. Elle est complètement soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, l'éther acétique, la benzine, le toluène, le tétrachlorure de carbone ; elle est en majeure partie soluble dans l'éther de pétrole et le sulfure de carbone. Sa solution alcoolique rougit faiblement le tournesol.

Indice d'acide, indice de saponification

On a mesuré ces indices en employant comme dissolvant l'alcool à 96°, comme liqueurs titrées la potasse alcoolique N/2 et l'acide sulfurique aqueux N/2, comme indicateur la phtaléine.

L'indice d'acide a été déterminé directement, en dissolvant la substance dans l'alcool et titrant par la potasse N/2, — et indirectement, en dissolvant la substance dans l'alcool, ajoutant un excès de potasse N/2, et titrant par l'acide sulfurique N/2. L'indice d'acide s'obtient en multipliant par 28 le nombre de c. m. cubes de potasse N/2 employés (pour 1 gramme de substance).

L'indice de saponification a été déterminé à froid et à chaud, d'une façon fractionnée. Dans le premier cas, la substance dissoute dans l'alcool est saponifiée par un excès de potasse N/2 ; après une digestion à froid de 24 heures, 2 × 24 heures, 3 × 24 heures, etc., on titre par l'acide sulfurique N/2. — Dans le second cas, on opère la saponification dans un appareil à reflux ; après digestion à chaud pendant 1 heure, 2 heures, 3 heures, etc., on laisse refroidir, on étend d'alcool et l'on titre par l'acide sulfurique N/2. Dans les deux cas, l'indice de saponification s'obtient en multipliant par 28 le nombre de c. m. cubes de potasse N/2 employés (pour 1 gramme de substance). Ce procédé a l'avantage de bien montrer comment la substance se saponifie à froid et à chaud, et comment varie l'indice trouvé avec la durée de l'opération.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus (1) :

Indice d'acide

Numéro d'ordre	Poids de térébenthine (grammes)	Volume de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice d'acide	Observations
1	1	2,50	70.00	Titrage direct
2	1	2,45	68,60	»
3	1	2,55	71.40	»
4	1	2,50	70,00	»
1	1	2,55	71,40	Titrage indirect
2	1	2,60	72,80	»
3	1	2,50	70,00	»
4	1	2,55	71.40	»

Indice de saponification

Numéro d'ordre	Poids de térébenthine (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volumes de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice de saponification	Observations
1	1	24	4,80	134,40	A froid
2	1	2 × 24	4,60	128,80	»
3	1	3 × 24	4,60	128,80	»
4	1	4 × 24	4,80	134,40	»
1	1	1	5,20	145,60	A chaud
2	1	2	4,90	137,20	»
3	1	3	5,10	142,80	»
4	1	4	5,20	145,60	»

Il résulte de ces chiffres que l'indice d'acide de la térébenthine de mélèze varie entre 68,60 et 72,80, l'indice de saponification entre 128,80 et 145,60. Il est à remarquer que le second de ces indices est sensiblement double du premier.

Au cours de ces essais, il a été observé que la saponification à froid est terminée au bout de 24 heures, et qu'une nouvelle addition d'alcali ne modifie pas la valeur de l'indice trouvé. Au contraire, la saponification chaude a donné souvent des résultats assez variables : mais les indices obtenus à chaud ont toujours été supérieurs aux indices obtenus à froid. Cette anomalie est difficile à expliquer : peut-être tient-elle à ce que l'indice obtenu à chaud varie non seulement avec la durée de la saponification, mais encore avec celle du refroidissement que subit le mélange jusqu'à l'instant du titrage.

(1) Je me permettrai ici une légère critique relativement à la façon dont ces résultats sont formulés. Quelle que puisse être la perfection des burettes employées par MM. Tschirch et Weigel, j'ai peine à croire qu'elles fournissent une approximation de plus de 1/20 de c. m. cube. Le titrage relatif à la détermination de l'indice d'acide exigeant 2,50 cc. environ de potasse N/2, l'approximation du résultat est de $\frac{0,05}{2,50} = \frac{1}{50}$. L'indice d'acide qui s'en déduit est voisin de 70 : l'erreur dont il peut être affecté est donc supérieure à une unité. Pourquoi l'énoncer avec deux décimales ? — Même observation, *mutatis mutandis*, pour les déterminations de l'indice de saponification. M. V.

Distillation sèche. — Acide succinique

Pour isoler l'acide succinique, que quelques auteurs ont trouvé en petite quantité dans la térébenthine du mélèze, mais qui y a été seulement décelé par ses réactions spécifiques, on a eu recours à la distillation sèche.

La térébenthine a été chauffée au bain de sable, dans une cornue munie d'un thermomètre. Il passe d'abord une huile éthérée, d'odeur analogue à celle des terpènes; puis une huile épaisse, jaune clair, d'odeur acétique; enfin une huile visqueuse brun foncé, ayant une odeur goudronneuse. Le résidu de la distillation est solide, mais peu carbonisé. Le troisième jour de l'opération, on voit apparaître sur les parois de la cornue de petits cristaux sublimés, solubles dans l'eau chaude et dont la solution donne avec le chlorure ferrique le précipité caractéristique de l'acide succinique. Pour le caractériser plus nettement encore, on dissout dans l'éther les produits de la distillation, la solution est agitée deux fois avec une solution aqueuse à 2 % de carbonate de sodium, et le produit de cette agitation est concentré par évaporation. Le liquide obtenu, débarrassé par filtration des particules de résine mises en liberté pendant l'évaporation, contient l'acide succinique à l'état de sel de sodium, ainsi que de l'acide acétique et de l'acide formique, qui se forment pendant la distillation sèche comme produits de décomposition, et se retrouvent également à l'état de sels sodiques. Ces acides sont mis en liberté par addition d'acide sulfurique étendu jusqu'à acidité; les deux acides gras sont entraînés par un courant de vapeur d'eau, et identifiés séparément. L'acide succinique est resté seul dans la solution : celle-ci est évaporée à sec avec précaution, le résidu est repris plusieurs fois par l'alcool absolu chaud, et les liqueurs obtenues sont débarrassées par filtration du sulfate de sodium insoluble. Après évaporation de l'alcool, l'extrait alcoolique laisse un faible résidu. Une partie de ce résidu est dissous dans l'eau, neutralisé par une lessive faible de soude, et donne, avec le chlorure ferrique, le chlorure de baryum et l'acétate de plomb, les précipités caractéristiques de l'acide succinique. Le reste du résidu est sublimé à une douce chaleur, et donne au bout de quelques jours de petites aiguilles cristallines d'un blanc jaunâtre, qui, desséchées dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique, fondent à 182-183°. C'est donc de l'acide succinique. Environ 75 grammes de térébenthine en fournissent au plus 1 décigramme.

Vu ce faible rendement, il n'a pas été possible de rechercher si l'acide succinique existe tel quel dans la térébenthine, ou s'il s'y trouve combiné à l'état d'éther, ou enfin si ce n'est qu'un produit de sa décomposition, formé pendant la distillation sèche.

Principe amer

Le goût amer de la térébenthine du mélèze permet d'y prévoir l'existence d'un certain principe amer. On l'obtient en effet à l'état dissous, en traitant la térébenthine par l'eau chaude.

Mais, par concentration à chaud, cette solution, qui est incolore et possède un goût faiblement amer, se décompose et abandonne un corps brun, insoluble dans l'eau. Après séparation par filtration de ce produit de décomposition, la liqueur n'a fourni aucun dépôt cristallin, même après plusieurs semaines de repos; elle donnait cependant par le chlorure ferrique, par l'acétate de plomb, et par les solutions tanniques, les réactions caractéristiques des principes amers. Il n'a donc pas été possible d'isoler en nature celui que contient la térébenthine du mélèze; il n'a pas été possible non plus de constater si son dédoublement produit du glucose.

Méthode de recherche des principes résineux

En raison du fait bien connu que les résines de conifères contiennent des acides capables de s'unir aux alcalis pour donner des savons résineux, la méthode suivante a été employée dans ces recherches (voir A. Tschirch, *Die Harze und die Harzbehälter*, Leipzig, 1900; p. 7 et 269).

La térébenthine est dissoute, par portions d'environ 500 grammes, dans un volume à peu près égal d'éther; cette solution est agitée avec une solution à 1 % de carbonate d'ammonium. La térébenthine du mélèze ne cédant ainsi au carbonate d'ammonium que quelques impuretés, mais point d'acides résiniques en quantité appréciable, on soumet bientôt sa solution éthérée à une nouvelle agitation avec une solution de carbonate de sodium à 1 %. Ce traitement est renouvelé plusieurs fois avec des solutions fraîches de carbonate de sodium : la méthode d'« extraction fractionnée » ainsi pratiquée présente cet avantage que, dès la quatrième ou cinquième extraction, les liqueurs obtenues donnent par l'acide chlorhydrique étendu un précipité d'acides résiniques purs; les premières extractions seules fournissent des précipités colorés en rouge, qu'il est nécessaire de purifier par redissolution dans l'éther et par de nouvelles extractions fractionnées.

Ce mode de purification a permis en outre d'obtenir une petite quantité de la matière colorante à laquelle sont dues ces colorations : pendant l'agitation, elle se sépare en effet, sous forme d'une poudre d'un rouge brun, dans la zone de séparation qui limite la couche éthérée et la couche aqueuse. C'est vraisemblablement une matière colorante du genre du phlobaphène, qui existe dans le bois et l'écorce du mélèze, qui se dissout ensuite dans la sève, et se retrouve enfin dans la térébenthine, à laquelle elle contribue à donner sa couleur.

L'épuisement complet de la solution éthérée de 500 grammes de térébenthine exige vingt-huit à trente extractions, pour lesquelles on emploie en tout 2 litres de solutions à 1 % de carbonate sodique. Les liqueurs obtenues sont décomposées par l'acide chlorhydrique dilué, et l'on a ainsi, jusqu'à la vingt-cinquième extraction environ, des précipitations appréciables d'acides résiniques. Les poids de ces pré-

cipités restent à peu près les mêmes jusque vers la dixième extraction ; ils commencent à diminuer vers la onzième, jusqu'à devenir impondérables à partir de la vingt-sixième.

Avant chaque nouvelle extraction, on ajoute à la solution éthérée un peu d'éther, pour la ramener à son volume primitif ; une solution trop concentrée s'émulsionnerait en effet avec la liqueur alcaline et ne permettrait pas la séparation rapide des deux couches.

Après chaque extraction, la solution aqueuse est débarrassée par un bref chauffage de l'éther entraîné ; elle est filtrée, puis traitée à froid, et en agitant, par de l'eau distillée acidulée par un excès d'acide chlorhydrique : les acides résiniques se séparent alors sous forme de flocons blancs. Ces précipités sont recueillis, essorés à la centrifugeuse, lavés à l'eau distillée qui leur enlève l'excès d'acide chlorhydrique employé et le sel marin formé, enfin séchés à froid dans du papier à filtres, à l'abri de la chaleur et de la lumière : on obtient ainsi l' « acide brut » de la térébenthine du mélèze, avec un rendement d'environ 60 $^0/_0$.

Quand la solution éthérée a été épuisée par trente extractions successives au carbonate de sodium, on la débarrasse des dernières traces d'acides résiniques par deux traitements analogues, en l'agitant avec deux solutions de potasse caustique à 1 $^0/_0$ et à 1 $^0/_0$; la solution ainsi épuisée est enfin agitée plusieurs fois avec de l'eau distillée, qui lui enlève ce qu'elle a pu retenir d'alcali.

Il reste alors dans l'éther l'huile essentielle et la matière résineuse sans action sur les alcalis à la température ordinaire.

La première est aisément séparée par distillation dans un courant de vapeur d'eau ; quelques heures suffisent pour en fournir la majeure partie.

La matière résineuse restant en solution se montre aussi inerte vis-à-vis des alcalis à chaud qu'à froid : elle ne donne rien par saponification chaude avec de la potasse à 1 $^0/_0$. Elle est donc constituée par un « resène ».

On peut conclure de cet exposé que la térébenthine du mélèze ne contient pas d'éthers, et que les indices de saponification trop élevés qu'elle fournit doivent être expliqués d'une autre façon.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Acide brut.* — L'acide brut, obtenu en décomposant par l'acide chlorhydrique dilué les liquides d'extraction au carbonate de sodium, forme environ les soixante centièmes de la térébenthine du mélèze. A l'état sec, c'est une poudre blanche amorphe, qui brunit rapidement à chaud et fond au-dessous de 100°.

Dissous dans une solution étendue de potasse caustique, il est reprécipité par l'addition de petits fragments de potasse solide : il est donc insoluble dans les lessives alcalines concentrées. Par suite, il n'est pas possible de séparer ses constituants par ce moyen.

Il est entièrement soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, l'éther acétique, la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone ; il est incomplètement soluble dans l'éther de pétrole. Il est insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique rougit le papier de tournesol.

La détermination de ses indices d'acide et de saponification a donné les résultats suivants :

Indice d'acide

Numéro d'ordre	Poids d'acide (grammes)	Volume de potasse N/2 (c m. cubes)	Indice d'acide	Observations
1	1	6,15	172,20	Titrage direct
2	1	6,10	170,80	»
3	1	6,20	173,60	»
4	1	6,15	172,20	»
1	1	6,25	175,00	Titrage indirect
2	1	6,15	172,20	»
3	1	6,15	172,20	»
4	1	6,20	173,60	»

Indice de saponification

Numéro d'ordre	Poids d'acide (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volumes de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice de saponification	Observations
1	1	24	7,60	212,80	A froid
2	1	2 × 24	7,80	218,40	»
3	1	3 × 24	7,60	212,80	»
4	1	4 × 24	7,70	215,60	»
1	1	1	7,70	215,60	A chaud
2	1	2	8,40	235,20	»
3	1	3	8,20	229,60	»
4	1	4	7,80	218,40	»

Il résulte clairement de ces déterminations que c'est aux acides résiniques qu'elle contient que la térébenthine du mélèze doit les variations, constatées plus haut, de son action sur les alcalis, suivant que l'on détermine l'un ou l'autre indice, que l'on titre directement ou indirectement, que l'on saponifie à froid ou à chaud.

Les réactions de la cholestérine ont été essayées avec les produits extraits de la térébenthine du mélèze, d'après les indications exposées par A. Tschirch dans son ouvrage : *Die Harze und die Harzbehälter* (p. 328-331).

L'acide brut a ainsi donné :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, brunâtre, vert jaunâtre;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore, puis faiblement jaunâtre. Acide sulfurique : rouge brun, avec fluorescence ;

3° Réaction de Salkowski. La coloration du chloroforme dans la capsule de porcelaine est inappréciable ;

4° Réaction de Mach. Résidu vert grisâtre, avec reflets bleu grisâtre.

B. *Acide laricinolique.* — Les solutions de l'acide brut dans l'alcool méthylique ou éthylique, après quelques temps de repos à basse température dans un vase mal fermé, fournissent un dépôt d'un corps cristallisé, qui, à cause de sa nature résineuse et de sa présence dans la térébenthine du mélèze (*terebinthina laricina*). mérite le nom d' « acide laricinolique ». Pour l'obtenir, il y a avantage à effectuer la dissolution de l'acide brut en évitant l'emploi de la chaleur, et à ne pas en faire une solution trop concentrée.

Cet acide cristallisé forme environ 2,5 à 3 centièmes du poids de térébenthine mis en expérience; mais sa préparation, et les recristallisations nombreuses qu'exige sa purification, donnent lieu à des décompositions qui en font perdre environ le tiers. Ces décompositions semblent dues à l'action de la lumière et de l'air sur sa solution alcoolique ; pour les éviter le plus possible, on a séparé les cristaux de l'eau-mère par filtration, dès qu'ils ont été formés en quantité suffisante pour pouvoir être recueillis, on les a lavés rapidement avec un peu d'alcool, et on les a fait recristalliser. Après dix recristallisations successives, le point de fusion n'a pas dépassé 147-148° ; il est difficile à obtenir avec précision, comme l'ont déjà observé d'autres auteurs pour divers acides résiniques. L'acide laricinolique suinte dès 135 136°, commence à fondre vers 140°, et fond complètement à 147-148°.

Il cristallise en petites tables incolores et transparentes, terminées par des pointes triangulaires, et qui forment le plus souvent des croûtes ou des groupes étoilés irréguliers. Sa forme cristalline ressemble à celle de l'acide abiétique, mais non à celle de l'acide pimarique.

Il est soluble, sans coloration ni résidu, dans tous les dissolvants usuels (éther, alcools éthylique, méthylique et amylique, chloroforme, acétone, acide acétique, éther de pétrole, benzine, toluène, etc.) et se distingue par là des acides résiniques amorphes.

Sa solution alcoolique a une réaction faiblement acide ; même à la dose de 5 °/₀, elle ne donne rien au polarimètre. Il est vraisemblable que l'activité optique de l'acide laricinolique disparaît au cours de ces traitements par les alcalis et les acides étendus, qui sont nécessaires pour sa préparation : ceci est rendu très probable par le résultat d'expériences faites sur de l'acide pimarique préparé de deux façons à partir du galipot français.

Les réactions de la cholestérine donnent avec l'acide laricinolique les résultats suivants :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, rouge brun, brun clair, vert olive ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence ;

3° Réaction de Salkowski. Pas de coloration du chloroforme ;

4° Réaction de Mach. Résidu rouge violacé, puis vert olive.

L'analyse élémentaire de l'acide laricinolique, desséché dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique, a donné :

	1	2	3	4
C	79,70	79,39	79,51	79,75
H	9,86	9,72	9,63	9,84

Le calcul donne, pour les formules attribuées par divers auteurs aux acides résiniques des conifères :

	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{32}O^2$	$C^{21}H^{30}O^2$	$C^{21}H^{32}O^2$
C	79,16	78,62	80,00	79,47	78,94	80,25	79,74
H	9,73	10,34	9,33	9,94	10,53	9,56	10,13

Ces formules donnent des teneurs en C et H trop peu différentes pour qu'il soit aisé de choisir celle qui convient à l'acide laricinolique. Néanmoins, la formule $C^{20}H^{30}O^2$ est celle qui paraît la plus vraisemblable.

Le poids moléculaire de l'acide laricinolique a été déterminé par la méthode ébullioscopique de Beckmann, en prenant comme dissolvant l'acétone (constante : 16,9). Dix déterminations ont donné les résultats suivants :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
263	244	262	276	283	293	298	293	287	289

Moyenne . . . . 278 Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$ 302

Comme on le voit, l'accord n'est qu'approximatif ; mais, en tout cas, il est certain qu'il n'y a pas lieu de doubler la formule.

On a titré l'acide pur cristallisé, de manière à déterminer sa basicité et ses indices d'acide et de saponification.

1. 1 gramme d'acide neutralise, par titrage direct, 6,80 c. m. cubes de potasse N/2. Indice d'acide 190,40.

2. 1 gramme d'acide, saponifié à froid par un excès de potasse N/2, après 24 heures de digestion, a neutralisé 9,00 c. m. cubes. Indice de saponification à froid : 252,00.

3. 1 gramme d'acide, saponifié à chaud par 1 heure de digestion au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse N/2, a neutralisé 11,60 c. m. cubes. Indice de saponification à chaud : 324,80.

On voit que l'acide cristallisé et pur, lui-même, donne ces variations d'acidité, suivant les conditions et la durée de la réaction, qui ont été indiquées plus haut.

Pour s'assurer que la saponification « complète » n'altère point l'acide, on en a pris 2 grammes, que l'on a saponifié à froid et à chaud ; on l'a reprécipité par l'acide chlorhydrique étendu, et on l'a fait recristalliser dans l'alcool. Le nouvel acide ainsi obtenu possédait la même forme cristalline que l'ancien, et le même point de fusion (147-148°) ; il a donné à l'analyse

C.	79,80	au lieu de	79,75
H.	9,75		9,84

Par titration directe, 0,5 gr. a exigé, 3,40 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 190,40.

Par saponification à froid (24 heures), 0,5 gr. a exigé 4,50 cc. de potasse N/2. Indice de saponification à froid : 252,00.

Par saponification à chaud (1 heure), 0,5 gr. a exigé 5,82 cc. de potasse N/2. Indice de saponification à chaud : 325,92.

Ces résultats prouvent que les indices de saponification de la térébenthine de mélèze ne sont pas dus à la présence d'éthers, d'oxydes, d'anhydrides ou de lactones, mais qu'il faut attribuer l'anomalie qu'ils présentent à l'acide résinique lui-même, qui jouit de la propriété de fixer, suivant les conditions de l'expérience, plus ou moins d'alcali. Les soi-disant indices de saponification ne sont ainsi que des indices d'acide plus élevés. Si la térébenthine du mélèze contenait une lactone, l'action de la potasse la transformerait en un acide lactonique, et l'acide obtenu après saponification n'aurait pas la même composition élémentaire que la lactone primitive. Or, l'analyse a donné les mêmes nombres avant et après la saponification.

L'étude de la basicité de l'acide laricinolique résulte des titrages qui précèdent.

a) 1 gramme d'acide, par titrage direct, a neutralisé 6,80 cc. de potasse N/2 = 0,1326 K. = 11,70 %.
La formule $C^{20}H^{30}O^2$ donne pour le sel neutre $C^{20}H^{29}KO^2$ 11,47 % de potassium.
La titration directe fournit donc le sel neutre de l'acide laricinolique.

b) La saponification à froid (24 heures) donne de même pour la composition du sel obtenu : 14,93 % de potassium.

c) La saponification à chaud (1 heure) donne de même 18,44 % de potassium.

La formule $C^{20}H^{28}K^2O^2$ exige 20,63 % de potassium. Dès lors, il serait possible qu'un long contact de l'acide avec un excès d'alcali fixât sur lui un deuxième atome de potassium à la place d'un deuxième atome d'hydrogène. Dans ce cas, l'acide laricinolique serait un phénol et posséderait deux groupes —OH : car son analyse et la mesure de son poids moléculaire montrent qu'il ne contient que deux atomes d'oxygène, qui peuvent y figurer, soit dans un carboxyle, soit dans deux oxyhydriles. L'acide laricinolique ne serait donc pas un acide phénol, mais un diphénol.

Si cependant il était nécessaire d'admettre dans cet acide la présence d'un carboxyle, l'existence d'indices de saponification trop élevés pourrait peut-être s'expliquer par la fixation d'un excès d'alcali, sous forme d'hydrate sans doute, fournissant un sel basique. Mais cette dernière hypothèse paraît moins vraisemblable que l'autre.

Sels de l'acide laricinolique. Sel acide de potassium. — Il a été obtenu en neutralisant au tournesol une solution alcoolique de l'acide par une solution alcoolique de potasse.

Trouvé : K = 3,29 %. — Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2 + 3C^{20}H^{30}O^2$: K = 3,12 %.

Cette production d'un sel acide par neutralisation au tournesol est remarquable, la neutralisation à la phtaléine fournissant le sel neutre $C^{20}H^{28}K^2O^2$. Ceci paraît s'expliquer par la différence de sensibilité de ces indicateurs : le tournesol ne fournit pas un virage net.

Sel neutre de potassium. — Il a été obtenu en faisant bouillir une solution de l'acide dans un mélange d'alcool et d'éther avec un excès de carbonate de potassium.

Trouvé . K = 11,26 %. — Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$: K = 11,47 %.

Sel d'argent. — Obtenu par l'action d'un excès de nitrate d'argent alcoolique sur une solution alcoolique de l'acide ; on verse ensuite goutte à goutte, dans ce mélange, de l'ammoniaque très diluée.

Trouvé : Ag = 26,70 %. — Calculé pour $C^{20}H^{29}AgO^2$: Ag = 26,22 %.

Sel de calcium. — Obtenu par l'addition d'une solution de chlorure de calcium à une solution de l'acide dans l'ammoniaque étendue.

Trouvé : Ca = 6,56 %. — Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^2)^2Ca$: Ca = 6,23 %.

Sel de plomb. — Par précipitation d'une solution alcoolique de l'acide au moyen d'une solution alcoolique d'acétate de plomb.

Trouvé : Pb = 25,14 %. — Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^2)^2Pb$: Pb = 25,44 %.

L'acide laricinolique se comporte donc vis-à-vis des oxydes métalliques, comme un acide monobasique.

La recherche du méthoxyle par la méthode de Zeisel a donné un résultat négatif. Il en a été de même pour les essais d'éthérification effectués en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution alcoolique de l'acide, ainsi que pour les essais d'acétylation effectués en chauffant l'acide avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium anhydre.

C. *Acides α-larinolique et β-larinolique.* — L'acide brut qui forme environ 60 % de la térébenthine du mélèze est en majeure partie de nature amorphe. Pour obtenir ce corps amorphe qui est ainsi le principal constituant de ce baume, on a versé dans de l'acide chlorhydrique très dilué les eaux-mères alcooliques de la cristallisation de l'acide laricinolique, eaux-mères qui ne fournissaient plus aucun dépôt cristallin, même après plusieurs mois de repos. L'acide résinique amorphe s'est alors précipité en flocons blancs. On l'a redissous dans l'alcool, et précipité en partie à l'état de sel de plomb par une solution alcoolique d'acétate de plomb, le reste de l'acide restant dissous dans l'eau-mère. Cette réaction a donc permis de séparer l'acide amorphe brut en deux acides, l'un précipitant, l'autre ne précipitant pas les sels de plomb. On a désigné ces deux acides par les noms d'acide α-larinolique et β-larinolique, leur étude ultérieure ayant montré qu'ils sont isomères, mais non identiques : en effet, à part leur action sur les sels de plomb en solution alcoolique, leurs propriétés sont tout à fait semblables, comme on va le voir.

Leurs solubilités sont très semblables, analogues aussi à celles de l'acide laricinolique, comme le montre le tableau suivant :

Dissolvant	Acide α-larinolique	Acide β-larinolique	Acide laricinolique
Éther	soluble	soluble	soluble
Alcool éthylique	»	»	»
» méthylique	»	»	»
» amylique	»	»	»
Chloroforme	»	»	»
Acétone	»	»	»
Acide acétique	»	»	»
Éther acétique	»	»	»
Benzine	»	»	»
Toluène	»	»	»
Essence de térébenthine	»	»	»
Sulfure de carbone	»	»	»
Tétrachlorure de carbone	»	»	»
Éther de pétrole	presque entièrement soluble	en partie soluble	»

Les deux acides larinoliques fondent au-dessous de 100° ; l'acide α suinte d'abord, puis brunit, et fond enfin à 80-81°, l'acide β présente les mêmes phénomènes et fond à 85-86°. Leur solution alcoolique à 5 % est optiquement inactive.

Les réactions de la cholestérine donnent avec ces deux acides les mêmes résultats, qui sont les suivants :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, rouge brun, brunâtre, vert jaunâtre ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : brun rouge, avec fluorescence ;

3° Réaction de Salkowski. Coloration inappréciable du chloroforme ;

4° Réaction de Mach. Résidu rougeâtre, puis vert sale.

L'analyse élémentaire des acides desséchés en présence d'acide sulfurique a donné :

	Acide α-larinolique				Acide β-larinolique		
	1	2	3	moyenne	1	2	moyenne
C	78,95	78,77	78,99	78,90	78,65	78,70	78,67
H	9,71	9,63	9,82	9,72	9,61	9,75	9,68

Le calcul donne

	$C^{18}H^{26}O^2$	$C^{18}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{30}O^2$
C	78,83	78,26	79,16	78,62
H	9,49	10.15	9,73	10,34

Formule admise : $C^{18}H^{26}O^2$.

On n'a pas préparé de sels de ces acides ; mais on a mesuré leurs indices d'acide et de saponification, pour voir comment ils se comportent à ce point de vue, et pour déduire du résultat du titrage la composition du sel neutre.

Titrage direct. 1 gramme d'acide α neutralise 7,10 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 198,80.

— 1 gramme d'acide β exige 7,00 cc. Indice d'acide, 196,00.

Saponification à froid (24 heures). 1 gramme d'acide α neutralise 8,50 cc. de potasse N/2. Indice de saponification à froid : 238,00.

— 1 gramme d'acide β exige 8,60 cc. Indice de saponification à froid : 240,80.

Saponification à chaud (1 heure). 1 gramme d'acide α neutralise 11,30 cc. de potasse N/2. Indice de saponification à chaud : 316,40.

— 1 gramme d'acide β exige 10,80 cc. Indice de saponification à chaud : 302,40.

Composition des sels neutres de potassium, d'après les titrages directs :

	Acide α	Acide β	Calculé pour $C^{18}H^{25}KO^{2}$
K °/₀.	12,15	12,01	12,50

II. — Résène

Le résidu des extractions au carbonate de sodium et à la potasse, après évaporation de l'éther et élimination de l'huile essentielle par distillation dans un courant de vapeur d'eau, laisse un corps jaune visqueux, que ses propriétés conduisent à ranger dans la catégorie des Résènes. A froid comme à chaud, ce corps est inactif vis-à-vis des alcalis ; il ne fournit point de produits de dédoublement ; les essais tentés en vue de le faire cristalliser sont restés sans résultat. De même, les essais faits pour l'obtenir à l'état solide et pur n'ont rien donné de satisfaisant. Ni par distillation dans un courant de vapeur d'eau (opération qui a été prolongée pendant trois mois), ni par distillation en présence d'alcalis (opération qui a duré plusieurs semaines), ni par des précipitations répétées de la solution alcoolique par mélange avec de l'eau acidulée, on n'est parvenu à éliminer les dernières traces d'huile essentielle que paraît contenir ce corps, et qui sont vraisemblablement des polyterpènes à point d'ébullition élevé. Dans ces essais, le résène devenait quelquefois un peu plus solide, mais il restait toujours visqueux et se ramollissait toujours à la chaleur de la main.

On a essayé aussi de le distiller à sec, à l'abri de l'air, dans un courant de gaz carbonique, pour séparer, si possible, le résène non décomposé des polyterpènes moins volatils auxquels il peut être mêlé. Mais ce résultat n'a pu être atteint, la distillation ayant fourni dès le début une quantité notable d'acide acétique, facile à identifier par son odeur et ses réactions, et résultant de la décomposition de la matière.

Vu l'impossibilité de purifier ce résène, il n'en a pas été fait d'analyse élémentaire.

Ce résène a une belle couleur brun clair, avec fluorescence vert jaunâtre ; il est complètement transparent, sans odeur appréciable ; il est complètement soluble dans tous les dissolvants connus, excepté l'eau. Il est sensiblement solide à la température ordinaire, mais se ramollit par le plus faible échauffement. Il forme environ 15 °/₀ de la térébenthine employée.

III. — Huile essentielle

L'huile essentielle de la térébenthine du mélèze, qui s'obtient facilement par simple distillation dans un courant de vapeur d'eau, se compose, comme l'a observé Unverdorben, de deux portions : l'une assez volatile (c'est la plus abondante), l'autre moins volatile. La première est complètement éliminée en quelques heures de distillation. Elle forme 15 à 16 °/₀ de la térébenthine employée, et bout entre 155° et 170° ; la majeure partie passe à 157°. La partie peu volatile ne forme que 5 à 6 °/₀ de la térébenthine ; elle bout à 190°, et il est très difficile de la séparer complètement de la résine résiduelle sans altérer cette dernière. Il y a là vraisemblablement plusieurs polyterpènes à point d'ébullition élevé, qui se résinifient facilement et forment ainsi la transition entre les terpènes et les composants résineux des résines terpéniques. Il semble en effet que les résènes soient en relation étroite avec les polyterpènes, de sorte que la résinification des huiles essentielles à l'air doit fournir principalement des résènes.

L'huile essentielle fraîchement distillée forme un liquide incolore, fluide et mobile, ayant l'odeur caractéristique de l'essence de térébenthine, avec quelque chose qui rappelle celle du muscat et de la lavande. Son poids spécifique est 0,872 ; son goût est aromatique et légèrement brûlant. Elle se mêle en toutes proportions, en donnant des mélanges limpides, à l'alcool éthylique, à l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, le toluène, la benzine, l'éther de pétrole, etc.

A l'état frais, elle a une réaction neutre ; mais elle devient acide et jaunâtre par le contact prolongé de l'air, par suite d'une résinification partielle due à l'action de l'oxygène atmosphérique. A ce point de vue, elle se comporte tout à fait comme les autres essences de térébenthine, avec lesquelles elle présente en général fort peu de différences.

Résultats généraux et composition quantitative

Les résultats obtenus dans ces recherches peuvent se résumer ainsi :

I. — La térébenthine du mélèze contient :

A. Des acides résiniques libres, dont l'un, le moins important, est cristallin, les autres étant amorphes.

Le premier, l'acide laricinolique, correspond à la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$; il se comporte vis-à-vis des bases comme un acide monobasique, mais il fixe cependant par « saponification » un second atome de métal alcalin ; il ressemble sous beaucoup de rapports aux autres acides trouvés dans les autres résines de conifères, les acides abiétique et pimarique.

L'acide amorphe, qui forme le composant principal de la térébenthine du mélèze, se sépare par l'action des sels de plomb en deux acides isomères, les acides α- et β-larinoliques. Ces deux acides ont des propriétés très voisines, et ne se distinguent nettement que par celle qui permet de les séparer. Leur formule est la même : $C^{18}H^{26}O^{2}$, et ils se rapprochent aussi, par leurs propriétés, de l'acide laricinolique.

B. Un résène, complètement indifférent vis-à-vis des alcalis, et qui n'a pu être obtenu à l'état pur à cause de l'essence qu'il retient avec beaucoup de force.

C. Une huile essentielle, dont la partie principale est assez volatile, le reste étant moins volatil ; cette dernière partie est constituée vraisemblablement par des polyterpènes à point d'ébullition élevé.

II. — En outre, la térébenthine du mélèze contient un peu d'acide succinique, soit à l'état libre, soit à l'état d'éther (peut-être aussi prend-il naissance, en partie au moins, pendant la distillation sèche) ; — une matière amère, une matière colorante, enfin de petites quantités de diverses impuretés, et un peu d'eau.

III. — La térébenthine du mélèze est exempte d'éthers : les indices de saponification supérieurs aux indices d'acide, qu'elle fournit, doivent être attribués à la faculté qu'ont les acides résiniques de fixer plus ou moins d'alcali suivant le mode et la durée de l'opération.

IV. — Les acides résiniques isolés sont en relation étroite avec les cholestérines (oxyquinoterpènes), comme le montrent leurs réactions colorées caractéristiques.

La composition centésimale de la térébenthine du mélèze est la suivante :

				%
Partie soluble dans CO^3Na^2 60 — 64 %	Acide laricinolique			4 — 5
	Acide α-larinolique		ensemble	55 — 60
	Acide β-larinolique		ensemble	
Partie insoluble dans CO^3Na^2 34 — 38 %	Huile essentielle 20 — 22 %	Partie assez volatile		15 — 16
		Partie moins volatile		5 — 6
	Résène			14 — 15
Acide succinique (traces)				0,1 — 0,12
Principer amer, matière colorante, eau et impuretés				2 — 4

M. Vèzes.

Sur la térébenthine du sapin blanc (abies pectinata) ou térébenthine de Strasbourg.

Par **MM. A. Tschirch** et **G. Weigel.**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXVIII, p. 411-427, juillet 1900).

La térébenthine de Strasbourg est appréciée depuis longtemps pour sa limpidité et son odeur agréable. Bien qu'elle soit connue et employée depuis le xvie siècle (*Flückiger*, *Pharm. d. Pflzr.*, p. 71 ; 1883), la difficulté de sa récolte et son prix élevé l'ont fait à peu près disparaître du commerce de la droguerie, où elle peut être remplacée par des sortes plus communes de térébenthine.

Vu la grande diversité des régions où l'on trouve le sapin blanc en Europe, on s'est astreint à employer presque exclusivement dans ces recherches de la térébenthine récoltée dans les Vosges, et méritant exactement le titre de térébenthine des Vosges, ou térébenthine de Strasbourg.

Cette térébenthine a déjà été l'objet de diverses recherches chimiques, généralement assez incomplètes. Le plus souvent, l'analyse élémentaire des corps que l'on en a isolés n'a point été faite : aussi était-il nécessaire de la soumettre à de nouvelles recherches.

Cailliot (Essai chimique sur la térébenthine des sapins à cône redressé, *Thèse* Strasbourg, 1830) a étudié, entr'autres matières résineuses, la térébenthine du sapin blanc. Il la soumit à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, élimina de la sorte une huile essentielle, et trouva dans l'eau recueillie avec elle des traces d'acide succinique. Le résidu de cette distillation, traité par l'alcool, lui laissa une matière insoluble dans ce dissolvant et indifférente vis-à-vis des alcalis, qu'il nomma résinule ; la solution alcoolique, traitée par une solution aqueuse de potasse, lui fournit un acide amorphe, l'acide abiétique, et un corps cristallisé, l'abiétine. La composition centésimale de la térébenthine de Strasbourg est donnée par Cailliot comme il suit :

Extrait aqueux, contenant l'acide succinique	0,85
Résine acide (acide abiétique)	46,39
Résinule	6,20
Abiétine	10,85
Huile essentielle	33,50
Perte	2,21

Berzelius, dans son Traité de Chimie, considère l'acide abiétique de Cailliot comme un mélange d'acides sylvique et pinique, découverts tous deux par Unverdorben.

Ducommun (Etude sur les acides cristallisables des abiétinées, *Thèse* Berne, 1885) démontra l'existence d'un acide cristallisé dans la térébenthine du sapin blanc, mais il ne put l'isoler en quantité suffisante et assez pur pour pouvoir en faire l'analyse.

Matière première. — Ses propriétés. — On a employé pour ces recherches deux échantillons récoltés dans les Vosges et garantis de provenance sûre, ainsi que deux échantillons venant du Tyrol méridional. Ces quatre matières se sont comportées de façon identique durant tout le cours des recherches.

Ces échantillons étaient tout à fait clairs et transparents. Leur couleur variait du jaune succin au brun, leur consistance était sirupeuse ; ils ne présentaient point de fluorescence. Leur odeur était fort agréable, rappelant moins celle de l'essence de térébenthine que celle de la mélisse et du citron ; leur

goût était balsamique, un peu piquant, avec un arrière-goût amer. Exposés à l'air en couche mince, ils se desséchaient rapidement en donnant un vernis cassant, jaune clair, et sans que l'on puisse y percevoir aucun corps cristallisé.

La térébenthine de Strasbourg a un poids spécifique de 1,120. La recherche du méthoxyle par la méthode de Zeisel n'a donné avec elle aucun résultat. Elle est entièrement soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acétique, l'alcool amylique, la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone; partiellement soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone et l'éther de pétrole.

Sa solution dans un mélange d'alcool et d'éther jouit d'une réaction faiblement acide.

Par titrage et saponification, elle donne les résultats suivants :

INDICE D'ACIDE

Numéro d'ordre	Poids de térébenthine (grammes)	Volume de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice d'acide	Observations
1	1	3,00	84,00	Titrage direct
2	1	2,90	81,20	»
3	1	2,80	78,40	»
4	1	3,00	84,00	»
5	1	2,90	81,20	»
1	1	3,10	86,80	Titrage indirect
2	1	3,00	84,00	»
3	1	2,90	81,20	»
4	1	3,10	86,80	»
5	1	3,00	84,00	»

INDICE DE SAPONIFICATION

Numéro d'ordre	Poids de térébenthine (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volumes de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice de saponification	Observations
1	1	24	5,10	142,80	à froid
2	1	2 × 24	5,00	140,00	»
3	1	3 × 24	5,20	145,00	»
4	1	4 × 24	5,10	142,00	»
5	1	5 × 24	5,20	145,00	»
1	1	1	5,40	151,20	à chaud
2	1	2	5,60	156,80	»
3	1	3	5,50	154,00	»
4	1	4	5,40	151,20	»
5	1	5	5,50	154,00	»

L'indice d'acide oscille donc entre 78,40 à 86,80; l'indice de saponification entre 140,00 et 156,80. La térébenthine de Strasbourg se comporte donc, au point de vue de la quantité d'alcali qu'elle peut fixer, à peu près comme la térébenthine de Venise.

Distillation sèche. — Acide succinique. — La présence d'un peu d'acide succinique dans la térébenthine de Strasbourg a été mise en évidence par Cailliot, au moyen des réactions spécifiques de cet acide. Pour l'isoler, on a eu recours à la distillation sèche, en opérant comme dans le cas de la térébenthine de Venise (voir le Mémoire précédent). On a obtenu successivement une huile éthérée, puis une huile épaisse, plus ou moins colorée, d'odeur acétique, enfin un produit de décomposition visqueux, d'un noir brunâtre, ayant une odeur goudronneuse caractéristique. Le résidu présentait d'abord l'aspect de la colophane; durant le cours de la distillation, il est devenu de plus en plus foncé, et légèrement carbonisé. On n'a pas observé la formation, sur les parois de la cornue, de petits cristaux sublimés d'acide succinique.

Néanmoins, on a traité les produits de la distillation comme il a été dit pour la térébenthine de Venise, et l'on a obtenu une solution aqueuse donnant avec les chlorures de fer et de baryum, et avec l'acétate de plomb, les succinates correspondants. On en a retiré un peu d'acide succinique, fondant à 184°. Le rendement a été très faible.

On a essayé aussi d'obtenir l'acide succinique par d'autres procédés, qui n'ont pas donné de meilleur résultat : on n'a obtenu que des traces de cet acide dans le produit aqueux de la distillation de la térébenthine dans un courant de vapeur d'eau.

On a recherché aussi si l'acide succinique existe, en quantité notable, à l'état d'éther dans la térébenthine de Strasbourg. Pour cela, on a saponifié pendant quelques heures, dans un excès de potasse, le résidu de sa distillation aqueuse; après addition d'acide chlorhydrique et séparation des corps résineux, on a recherché l'acide succinique dans les eaux-mères; mais on n'en a pas trouvé trace par ce procédé. Ce n'est donc pas à l'état d'éther que se trouvent les traces d'acide succinique observées plus haut.

Principe amer. — Comme toutes les térébenthines, celle de Strasbourg contient un principe amer : son goût suffit à le prouver. Mais ce principe amer est de nature peu stable, ce qui en rend l'étude fort difficile. On le fait entrer en solution par agitation avec de l'eau chaude, mais on ne peut l'obtenir à l'état cristallisé, l'action de la lumière, celle de l'air, ou celle de la chaleur quand on essaie de concentrer sa dissolution, suffisant à le décomposer : il se sépare alors un corps insoluble, coloré en brun. Sa solution, dont le goût est faiblement amer, donne avec le chlorure ferrique, l'acétate de plomb et les solutions tanniques, les réactions caractéristiques.

Méthode de recherches. — La méthode employée pour l'étude de la térébenthine de Strasbourg est celle-là même qui a été décrite à propos de la térébenthine de Venise (Voir le Mémoire précédent). Les résultats ont été également analogues, sauf en ce que une portion assez notable d'acides résiniques a pu être extraite par l'action d'une solution de carbonate d'ammonium, et en ce que l'huile essentielle, plus volatile que celle de la térébenthine de Venise, a pu être complètement éliminée par distillation dans un courant de vapeur d'eau, ce qui a permis d'obtenir le Résène à l'état solide et pur. Son obtention a été d'ailleurs facilitée par son insolubilité dans l'alcool, de sorte qu'il a pu être purifié en précipitant par l'alcool sa solution éthérée.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extraction par le carbonate d'ammonium. Acide abiénique.* — La solution éthérée de la térébenthine de Strasbourg étant agitée à plusieurs reprises avec une solution de carbonate d'ammonium à 1 %, et les solutions obtenues étant décomposées par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient des flocons fins et soyeux, qui sont dès le début dans un état de pureté suffisant, car les deux premières extractions seules donnent un produit légèrement jaunâtre. On donne à ce corps le nom d'acide abiénique.

Son extraction complète, à partir de 500 grammes de térébenthine, exige 15 opérations successives ; le rendement atteint 48 à 50 grammes. L'acide brut, lavé et séché, a été soumis à des essais de cristallisation dans divers dissolvants : mais le résultat a été négatif, de sorte que l'acide abiénique paraît être amorphe. On l'a purifié en versant sa solution alcoolique dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, redissolvant dans l'éther et agitant avec une solution de carbonate de sodium. Ce mode de purification montre en passant que ce carbonate, comme celui d'ammonium, dissout l'acide abiénique. Il n'a pas été possible de le dédoubler par l'action de la potasse solide ou de l'acétate de plomb, ces réactifs le précipitant à peu près totalement de ses solutions.

A l'état sec, c'est une poudre blanche amorphe, dénuée d'odeur et de goût, soluble dans tous les dissolvants usuels à l'exception de l'éther de pétrole et du tétrachlorure de carbone, qui ne le dissolvent que partiellement. Chauffé, il brunit et suinte à partir de 105°, et fond complètement à 114°-115° ; sa solution alcoolique à 5 % est optivement inactive.

L'analyse élémentaire de l'acide abiénique, desséché dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique a donné :

	1	2	3	moyenne	calculé pour $C^{13}H^{20}O^2$
C.	74,87	74,99	74,97	74,94	75,00
H.	9,35	9,20	9,21	9,25	9,62

Les réactions de la cholestérine donnent avec cet acide les résultats suivants :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, rouge foncé, brunâtre, vert jaunâtre.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : brun rouge, avec fluorescence.

3° Réaction de Salkowski. Pas de coloration du chloroforme.

4° Réaction de Mach. Résidu rougeâtre, puis vert bleuâtre.

La détermination des indices d'acide et de saponification a conduit aux résultats suivants :

1. 1 gramme d'acide neutralise, par titrage direct, 6,30 c. m. cubes de potasse N/2. Indice d'acide : 176,40.

2. 1 gramme d'acide, saponifié à froid par un excès de potasse N/2, après 24 heures de digestion, a neutralisé 8,50 c. m. cubes. Indice de saponification à froid : 238,00.

3. 1 gramme d'acide, saponifié à chaud par une heure de digestion au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse N/2, a neutralisé 9,20 centicubes. Indice de saponification à chaud : 257,60.

Il résulte de cette dernière détermination que le composé potassique formé dans ce dernier cas contient 15,21 % de potassium.

La formule admise $C^{13}H^{20}O^2$ donne pour le sel neutre $C^{13}H^{19}KO^2$ une teneur en potassium de 15,85 %.

Il résulte de là que l'acide, extrait de la térébenthine de Strasbourg par l'action du carbonate d'ammonium, ne fournit un sel neutre que par l'action très prolongée de la potasse.

B. *Extraction par le carbonate de sodium. — Acide brut.* — Après les traitements par le carbonate d'ammonium, on soumet la solution éthérée de 500 grammes de térébenthine à des traitements analogues par le carbonate de sodium en solution à 1 %. Vingt-trois opérations ont été nécessaires : ce n'est qu'à la vingt-quatrième que l'action de l'acide chlorhydrique sur le produit obtenu n'a plus donné aucun trouble. Le rendement obtenu a été d'environ 250 grammes ; en tenant compte en outre de l'acide extrait au moyen du carbonate d'ammonium, on arrive à une proportion d'environ 60 % pour la totalité des acides résiniques contenus dans la térébenthine de Strasbourg.

Par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur les liqueurs sodiques que fournit ce mode d'extraction, on obtient cet acide brut en petit flocons blancs, plus soyeux et moins granuleux que ceux que donne, dans des conditions analogues, la térébenthine de Venise. Il est aussi moins coloré ; les deux ou trois premières fractions seulement possèdent une couleur jaune qui rend leur purification nécessaire. Au cours de cette purification, on obtient, dans la zone de séparation de la couche éthérée et de la couche aqueuse, une petite quantité d'une matière colorante, sous forme d'une poudre d'un jaune brunâtre.

L'acide brut fourni par les extractions au carbonate de sodium, après lavage et dessiccation, se présente sous la forme d'une poudre blanche légère, dénuée de goût et d'odeur, qui brunit sous l'action de la chaleur et fond au-dessous de 100°, en une masse jaune transparente. Il est complètement soluble dans le chloroforme, l'éther acétique, l'alcool amylique, la benzène, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone ; presque complètement soluble dans l'éther, l'acétone, l'acide acétique, le sulfure de carbone, le toluène ; en majeure partie soluble dans l'alcool éthylique ou méthylique et l'éther de pétrole. Il est insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique présente une réaction acide.

Les réactions de la cholestérine ont donné avec cet acide :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge foncé, violet, bleu, brun, vert jaunâtre.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : faiblement jaunâtre. Acide sulfurique : brun rouge, avec fluorescence.

3° Réaction de Salkowski. Pas de coloration sensible du chloroforme.

4° Réaction de Mach. Résidu verdâtre, puis gris bleu.

La détermination des indices d'acide et de saponification a donné les résultats suivants, analogues à ceux que donne l'acide brut de la térébenthine de Venise :

Indice d'acide

Numéro d'ordre	Poids d'acide (grammes)	Volumes de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice d'acide	Observations
1	1	6,50	182,00	Titrage direct
2	1	6,40	179,20	»
3	1	6,40	179,20	»
4	1	6,50	182,00	»
1	1	6,50	182,00	Titrage indirect
2	1	6,55	183,40	»
3	1	6,60	184,80	»
4	1	6,55	183,40	»

Indice de saponification

Numéro d'ordre	Poids d'acide (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volumes de potasse N/2 (c. m. cubes)	Indice de saponification	Observations
1	1	24	8,00	224,00	A froid
2	1	2 × 24	8,20	229,60	»
3	1	3 × 24	8,10	226,80	»
4	1	4 × 24	8,20	229,60	»
1	1	1	8.40	235,20	A chaud
2	1	2	8,20	229,60	»
3	1	3	9,30	260,40	»
4	1	4	9,20	257,00	»

C. *Acide abiétolique.* — Par dissolution dans l'alcool éthylique ou méthylique, l'acide brut a fourni un produit cristallisé, auquel on a donné le nom d'acide abiétolique.

Cet acide est encore moins abondant dans la thérébenthine de Strasbourg que l'acide laricinolique dans la térébenthine de Venise : il ne forme environ que 2 % de son poids. Ses cristallisations ont donné lieu à la formation notable de produits de décomposition visqueux et jaunes, qui résultent de l'action de l'air sur sa solution alcoolique : les nombreuses recristallisations, nécessaires pour l'obtenir sous forme d'un produit analysable et caractérisé par un point de fusion constant, en ont fait ainsi perdre environ la moitié. L'acide pur, conservé pendant des mois à l'état sec et en vase clos, n'a pas paru donner lieu à la même décomposition.

La forme cristalline de l'acide abiétolique est analogue à celle de l'acide abiétique. Pas plus avec lui qu'avec l'acide laricinolique, on n'a observé de mamelons arrondis ou de petites croûtes analogues à celles qui caractérisent l'acide pimarique.

Il forme des tables ou feuillets pointus, limpides et incolores, souvent groupés en étoiles, plus rarement en croûtes. Le plus généralement, ce sont des cristaux bien nets, affectant la forme de prismes triangulaires droits, et dont quelques-uns atteignent une longueur de 3 à 5 millimètres.

Son point de fusion se rapproche aussi de celui de l'acide abiétique (153°-154° d'après Mach), mais il

ne peut être obtenu très exactement. L'acide abiétolique commence à suinter vers 136°, à fondre vers 145° ; il ne fond complètement que vers 152°-153°.

Par sa solubilité, il se rapproche de l'acide laricinolique, étant complètement soluble dans tous les dissolvants usuels. C'est cette propriété qui permet de reconnaître l'entière pureté des acides résiniques cristallisables.

Sa solution alcoolique possède une réaction faiblement acide ; à la dose de 5 %, elle n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Comme pour l'acide laricinolique, l'acide abiétolique perd ainsi son activité optique au cours des traitements chimiques nécessaires pour l'isoler.

Desséché dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique, l'acide abiétolique a donné à l'analyse élémentaire :

	1	2	3	4	Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{28}O^2$
C.	79,58	79,98	79,87	79,79	79,88	80,00
H.	9,78	9,65	9,55	9,59	9,57	9,33

La détermination de son poids moléculaire, effectuée par la méthode ébullioscopique de Beckmann, en prenant comme dissolvant l'acétone (constante : 16,9), a donné les résultats suivants :

1	2	3	4	5	Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{28}O^2$
314	281	266	274	282	283	300

Les réactions de la cholestérine ont donné :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, gris bleu, rouge foncé, vert olive, brunâtre.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brunâtre, avec fluorescence.

3° Réaction de Salkowski. Pas de coloration du chloroforme.

4° Réaction de Mach. Résidu violet, puis vert olive.

L'étude des indices d'acide et de saponification de l'acide abiétolique, comme aussi de la formation de ses sels, conduit aux mêmes conclusions que pour l'acide laricinolique : la titration directe fournit un sel neutre, tandis que la saponification à chaud donne lieu à la fixation probable d'un second atome de métal donnant un sel plus basique.

1. 1 gramme d'acide neutralise, par titration directe, 6,75 c. m. cubes de potasse N/2. Indice d'acide : 189 00.

Le sel de potassium obtenu contient donc 11,62 % de potassium.

La formule admise $C^{20}H^{28}O^2$ donne pour le sel neutre $C^{20}H^{27}KO^2$ une teneur en potassium de 11,53 %.

2. 1 gramme d'acide, saponifié à froid par un excès de potasse N/2, après les 24 heures de digestion, a neutralisé 11,00 c. m. cubes. Indice de saponification à froid : 308,00.

Le composé potassique obtenu contient donc 17,66 % de potassium.

3. 1 gramme d'acide, saponifié à chaud par une heure de digestion au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse N/2, a neutralisé 12,50 c. m. cubes. Indice de saponification à chaud : 350,00.

Le composé potassique obtenu contient donc 19,59 % de potassium.

La formule $C^{20}H^{28}O^2$ donue pour le sel bimétallique $C^{20}H^{26}K^2O^2$ une teneur en potassium de 20,74 %.

Remarquons à ce propos que l'acide abiétique de la colophane d'Amérique donne de même des indices d'acide et de saponification notablement différents, et que l'agitation de sa solution éthérée avec des dissolutions de carbonate de sodium lui fait perdre aussi son activité optique.

L'acide abiétolique se montre ainsi très voisin de l'acide laricinolique, comme aussi des acides pimarique et abiétique. Les acides résiniques cristallisables des abiétinées diffèrent assez peu les uns des autres par leur composition centésimale ; néanmoins, malgré l'analogie de leurs réactions, ces différences sont trop nettes pour qu'on puisse les considérer comme identiques ou isomères. La différence de leurs formes cristallines, de leurs points de fusion, de leurs propriétés optiques, de leur mode de neutralisation, etc., vient à l'appui de cette manière de voir.

D. *Acides α-abiétinolique et β-abiétinolique.* — La majeure partie des acides résiniques, extraits de la térébenthine de Strasbourg par le carbonate de sodium, est de nature amorphe. On les obtient sous forme de flocons blancs, en versant dans de l'eau acidulée les solutions alcooliques d'acide brut, après qu'elles ont cessé de fournir des cristaux d'acide abiétolique.

Comme dans le cas des acides amorphes qui forment les constituants principaux de la térébenthine de Venise, l'acétate de plomb en solution alcoolique permet de séparer l'un de l'autre deux acides distincts, l'un dont le sel de plomb est soluble dans l'alcool, l'acide α abiétinolique, l'autre dont le sel de plomb y est insoluble, l'acide β abiétinolique.

Les acides ainsi séparés, purifiés par redissolution dans l'éther et extraction par le carbonate de sodium, forment, à l'état sec, des poudres blanches, dénuées de goût et d'odeur. Ils sont solubles dans la plupart des dissolvants usuels ; cependant l'éther de pétrole ne dissout l'acide β que d'une façon incomplète, ce qui distingue encore cet acide de l'acide α. Leurs solutions dans l'alcool à 5 % sont dénuées d'activité optique. Leurs points de fusion sont très voisins : 95°-96° pour l'acide α, 93-94° pour l'acide β.

Les réactions de la cholestérine donnent avec les deux acides le même résultat :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, brun rougeâtre, brun jaune.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : rouge brun, avec fluorescence.

3° Réaction de Salkowski. Pas de coloration du chloroforme.
4° Réaction de Mach. Résidu rougeâtre, puis vert bleu.
L'analyse élémentaire des 2 acides a donné

	Acide α-abiétinolique			Acide β-abiétinolique			
	1	2	moyenne	1	2	3	moyenne
C	77,26	77,43	77,34	77,31	76,98	77,16	77,15
H	9,58	9,52	9,55	9,49	9,37	9,47	9,44

Le calcul donne :

	$C^{16}H^{22}O^{2}$	$C^{16}H^{24}O^{2}$	$C^{16}H^{26}O^{2}$
C	78,04	71,41	76,80
H	8,94	9,67	10,40

Formule admise : $C^{16}H^{24}O^{2}$.

La détermination des indices d'acide et de saponification a donné :

Titrage direct. 1 gramme d'acide α neutralise 7,80 c. m. cubes de potasse N/2. Indice d'acide : 218,40.

— 1 gramme d'acide β exige 7,75 c. m. cubes. Indice d'acide : 217,00.

Saponification à froid (24 heures). 1 gramme d'acide α neutralise 8,40 c. m. cubes de potasse N/2. Indice de saponification à froid : 235,20.

— 1 gramme d'acide β exige 8,20 c. m. cubes. Indice de saponification à froid : 229,60.

Saponification à chaud (1 heure). 1 gramme d'acide α neutralise 10,20 c. m. cubes de potasse N/2. Indice de saponification à chaud : 285,60.

— 1 gramme d'acide β exige 9,50 c. m. cubes. Indice de saponification à chaud : 266,00.

Composition des sels neutres de potassium, d'après les titrages directs :

	Acide α	Acide β	Calculé pour $C^{16}H^{23}KO^{2}$
K %	13,20	13,12	13,68

Il résulte de ces faits que, de même que les acides α et β-larinoliques de la térébenthine de Venise, les acides α et β-abiétinoliques sont isomères et ne se distinguent que par leur action sur l'acétate de plomb en solution alcoolique.

II. Abiétorésène

Le Résène qui, comme il a été dit plus haut, entre dans la composition de la térébenthine de Strasbourg, est le résidu que l'on obtient quand on a traité successivement la solution éthérée de cette térébenthine par le carbonate d'ammonium, le carbonate de sodium et la potasse caustique, et quand on a éliminé l'éther et l'huile essentielle par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il se forme un solide jaune clair, qui peut être débarrassé complètement d'huile essentielle par une distillation aqueuse suffisamment prolongée.

Il est tout à fait indifférent vis-à-vis des alcalis, même si on le soumet à l'action prolongée de la potasse chaude : la térébenthine de Strasbourg ne contient donc pas d'acides résiniques combinés sous forme d'éthers.

Grâce à son insolubilité dans l'alcool, ce résène, auquel il a été donné le nom d'abiétorésène, a été purifié par de nombreuses dissolutions dans l'éther, suivies de reprécipitations par l'alcool.

A l'état sec, l'abiétorésène forme une poudre très légère, d'un blanc neigeux, dénuée de goût, d'odeur et de structure cristalline, fondant nettement à 168°-169°. Il est complètement soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, l'alcool amylique, l'essence de térébenthine ; il se dissout complètement aussi dans l'éther acétique sous l'action de la chaleur. Il est peu soluble dans l'éther de pétrole et l'acide acétique chaud, insoluble dans les alcools éthylique et méthylique, l'acétone et l'eau. Bien que résistant à l'action des alcalis, il est cependant dissous par une solution aqueuse de résinate alcalin ; l'acide sulfurique le dissout en prenant une coloration brun rouge foncé.

L'analyse élémentaire de l'abiétorésène séché à l'air a donné :

	1	2	3	Moyenne
C.	83,10	83,19	83,05	83,11
H	11,14	11,13	11,18	11,15

Le calcul donne :

	$C^{18}H^{28}O$	$C^{19}H^{30}O$	$C^{20}H^{30}O$
C.	83,07	83,21	83,33
H	10,77	10,95	11,11

Formule admise : $C^{19}H^{30}O$.

Au point de vue des réactions de la cholestérine, l'abiétorésène se comporte tout autrement que les acides résiniques, et se rapproche des résènes fournis par d'autres sortes de résines.

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rougeâtre, brun rouge, brun.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : jaune clair, puis brunâtre. Acide sulfurique : jaune d'or, avec fluorescence.

3° Réaction de Salkowski. Coloration insensible du chloroforme.

4° Réaction de Mach. Résidu rougeâtre, puis vert olive et gris.

L'impossibilité de dédoubler l'abiétorésène en composants distincts, son indifférence vis-à-vis des alcalis, l'impossibilité de le transformer en dérivés acétylés, d'en obtenir des sels, de le faire cristalliser, toutes ces propriétés et quelques autres encore caractérisent nettement cette substance comme un résène.

Le rendement en abiétorésène est de 12-16 % de la térébenthine employée.

III. Huile essentielle

L'huile essentielle, qui forme environ 30 % du poids de la térébenthine de Strasbourg, et lui communique son odeur aromatique agréable, s'obtient par distillation dans un courant de vapeur d'eau. On peut ainsi la séparer complètement des corps résineux auxquels elle se trouve mêlée, bien que les dernières portions qui passent à la distillation soient un peu résinifiées et vraisemblement transformées en polyterpènes à point d'ébullition élevé.

L'huile fraîchement distillée forme un liquide incolore, limpide et mobile, dont le poids spécifique est 0,860 et dont la majeure partie passe à la distillation entre 148° et 165°; la portion principale distille entre 162° et 163°. A la lumière, elle possède une fluorescence verdâtre. Son odeur est agréable : elle rappelle celle du citron et de la mélisse, plus que celle des terpènes. Par distillation de la térébenthine de Strasbourg avec une lessive aqueuse de potasse, on observe une odeur agréable de roses et de fleurs d'oranges, qui fait penser qu'un parfum de nature alcoolique peut être mis en liberté.

L'huile essentielle se mêle en toutes proportions à l'alcool absolu, à l'éther, au chloroforme, à l'éther de pétrole, etc. Son goût est chaud, mais non piquant. Elle se résinifie à l'air avec évaporation partielle en prenant une coloration jaune et une réaction acide.

Résultats généraux et composition quantitative

En résumé, l'étude chimique de la térébenthine de Strasbourg conduit aux résultats suivants :

1° Cette térébenthine contient :

A) des acides résiniques libres, dont l'un est cristallisé, les autres amorphes.

L'acide séparé par le carbonate d'ammonium, l'acide abiénique $C^{13}H^{20}O^2$ est amorphe.

Parmi les acides séparés par le carbonate de sodium, l'un d'eux, le moins abondant, est cristallisé : c'est l'acide abiétolique $C^{20}H^{28}O^2$ qui ressemble beaucoup aux acides cristallisés extraits d'autres résines, notamment à l'acide laricinolique. Le reste est amorphe, et l'acétate de plomb en solution alcoolique permet d'y séparer deux acides isomères, les acides α et β abiétinoliques, possédant tous deux la même composition représentée par la formule $C^{16}H^{24}O^2$. Les propriétés de ces acides amorphes sont du reste très voisines de celle de l'acide cristallisé.

B. Un corps résineux, que ses propriétés font envisager comme un résène : l'abiétorésène $C^{19}H^{30}O$.

C. Une huile essentielle, facile à séparer par distillation dans un courant de vapeur d'eau, douée d'une odeur aromatique agréable, et se distinguant par là des autres sortes d'essence de térébenthine.

2° La térébenthine de Strasbourg contient, en outre, des traces d'acide succinique, un principe amer, une matière colorante, quelques impuretés et de l'eau.

3° Par sa composition comme par ses propriétés, elle se rapproche de la térébenthine de Venise. Comme elle, elle est exempte d'éthers, et la différence observée entre ses indices d'acide et de saponification tient également aux propriétés spéciales de ses acides au point de vue de leur union avec les alcalis.

Les corps que l'on peut en extraire donnent aussi, à l'état pur, les mêmes colorations caractéristiques dans les réactions de la cholestérine.

La composition centésimale de la térébenthine de Strasbourg est la suivante :

				%
Partie soluble dans CO^3Na^2 56 — 60 %	Partie soluble dans le carbonate d'ammonium :	Acide abiénique		8 — 10
	Partie insoluble dans le carbonate d'ammonium 48 — 52 %	Acide abiétolique		1,5 — 2
		Acide α-abiétinolique	ensemble	46 — 50
		Acide β-abiétinolique		
Partie insoluble dans CO^3Na^2 38 — 42 %	Huille essentielle 28 — 30 %	Partie assez volatile		24 — 25
		Partie moins volatile		4 — 6
	Abiétorésène			12 — 16
Traces d'acide succinique				0,05 — 0,08
Principe amer, matière colorante, eau et impuretés				1 — 2

M. Vèzes.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 5 novembre. — Sur la vitesse de la lumière. Note de M. Perrotin.

La méthode employée pour la détermination de la vitesse de la lumière est celle de la roue dentée de Fizeau perfectionnée par M. Cornu. Le chiffre obtenu moyenne de 810 observations d'une part et 670 de l'autre est 299 990 mètres à la seconde.

— Sur les derniers résultats obtenus dans l'étude dans la partie infra-rouge du spectre solaire. Note de M. Langley.

Les recherches commencées en 1881, au sommet du mont Whitney (Californie méridionale), à une altitude de 4 000 mètres environ, à l'aide d'un nouveau bolomètre ont amené la découverte d'une grande région du spectre au-delà du point extrême atteint par les observateurs précédents, c'est-à-dire au delà de $\lambda = 1,8$ qu'on regardait comme l'extrême limite du spectre. Le nombre des lignes déterminées, qui était compris entre 100 et 200 s'est élevé à presque 600 ; l'existence de chaque ligne est établie d'une manière certaine. De plus on a observé des variations systématiques du spectre qui paraissent en relation avec les changements propres à chaque saison. Ces variations sont petites, mais bien nettes. Ne pourront-elle pas être de quelque utilité pour la prédiction des changements plus considérables et plus éloignés susceptibles d'intéresser l'agriculture.

— Remarques sur la communication précédente ; par M. J. Janssen.

Voici les deux candidats proposés pour la chaire de physique générale et mathématique laissée vacante par le décès de M. Bertrand :

En première ligne M. Brillouin. En seconde ligne M. Marcel Deprez.

— M. Guarini, soumet au jugement de l'Académie une note ayant pour titre :

« Expérience de télégraphie à un fil et sans fil par courants hertziens et un simple téléphone comme récepteur. »

— M. Antoine Cros adresse un mémoire intitulé : « La lumière incolore et les couleurs ».

M. Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : « Un ouvrage relatif à Copernic, publié sous les auspices de l'Académie des Sciences de Cracovie ».

M. Le Ministre de l'Instruction publique, transmet à l'Académie une note imprimée du consul de France à Manille. « Sur les Trombes survenues dans la baie de Manille le 29 juillet dernier ».

— Sur une classe de surfaces algébriques. Note de MM. Castelnuovo et Enriques.

— Sur la correction topographique des observations pendulaires. Note de M. J. Collet.

— Acétals d'alcools plurivalents. Note de M. Délépine.

La différence dite homologie, entre les formals et les acétals est bien moindre que la différence habituelle soit 150 calories, 102 calories au lieu de 156 calories Il en résulte, puisque la différence entre CH^2O dissous et C^2H^4O liq. est sensiblement normale, que l'équation généralisée présente une grandeur thermique plus considérable à partir de l'aldéhyde acétique qu'à partir de l'aldéhyde formique. En outre la chaleur de formation par les composants croît avec l'augmentation de l'atomicité de l'alcool, passant successivement de — 3,4 à + 1,85 et + 4,6 pour les formals et de + 3,65 à + 7,0 et à + 9,3 pour les acétals. D'où il résulte que la stabilité vis-à-vis des agents hydratants doit croître du formal du glycol au formal de l'érythrite et au formal de la mannite d'une part, et de celle du formal à celle de l'acétal correspondant d'autre part. Comme la formation des acétals d'alcools monovalents, la formation des acétals d'alcools plurivalents est aussi une réaction limitée.

— Constitution des dérivés nitrés du diméthylacrylate d'Ethyle ; nitroacétate d'éthyle. Note de MM. Bouveault et Wahl.

Sous l'influence de l'acide nitrique fumant, le diméthylacrylate d'éthyle donne deux dérivés nitrés isomères, l'un le β-dérivé se comporte vis-à-vis des alcalis comme l'acétylacétate d'éthyle ; le dérivé α donne un composé salin qui est le sel de l'éther nitroacétique et qui est acide en raison du voisinage des groupes AzO^2 et CH^2 et en même temps de l'acétone. L'éther nitroacétique ainsi obtenu diffère de celui préparé par M. de Forcrand qui bout à 151-152° tandis que le premier bout à 105-107° sous 25 millimètres ce qui correspond à 200° sous la pression ordinaire. Ces deux corps réduits par l'amalyame de sodium donnent du glycocolle. Il y a donc deux éthers nitroacétiques ; l'éther nitrodiméthylacrylique qui existe aussi sous deux formes isomériques peut être représenté par les formules de constitution suivante s'appliquant à chacun des isomères

Isomère α $$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C = \underset{\underset{AzO^2}{|}}{C} - CO^2C^2H^5$$ Isomère β $$\begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C - \underset{\underset{AzO^2}{|}}{CH} - CO^2C^2H^5$$

— Sur la présence simultanée du saccharose et du gentianose dans la racine fraîche de gentiane. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Les eaux-mères provenant de la préparation de la gentiopicrine ont été traitées par l'alcool à 95° en forte proportion Il en est résulté un précipité et une solution. Cette dernière a été distillée et l'extrait obtenu a été repris trois fois par son poids d'alcool à 95° les liqueurs alcooliques ont fourni du gentianose. Le précipité a été traité par l'alcool méthylique a 99 % bouillant et la liqueur traitée par l'éther sans mélange a donné des cristaux que l'on a identifié avec du saccharose.

— Sur un nouveau glucoside extrait des graines d'Erysimum de la famille des crucifères. Note de MM. Schlagdenhauffen et Reeb.

Les graines d'Erysimum sont après pulvérisation extraites à l'éther de pétrole ; le résidu sec est lixivié avec l'alcool à 95°, on distille l'alcool, il reste un extrait que l'on reprend par vingt cinq fois son poids d'eau, on filtre, on précipite le glucoside par le sulfate sodique. On le redissout dans l'alcool, on filtre, distille l'alcool, évapore à sec, redissout dans l'eau et traite par l'acétate de plomb, on filtre, enlève l'excès de plomb par l'acide sulfurique, ou filtre neutralise par AzH^3 et on évapore à sec et reprend par l'alcool, on évapore de nouveau et l'on obtient le glucoside à l'état pur. En même temps que le glucoside il y a un alcaloïde que l'on peut isoler par le procédé connu.

Le glucoside est amorphe jaune-pâle ; très soluble dans tous les solvants, il fond à 190° C. Ce glucoside est un poison du cœur ; l'alcoloïde produit la paralysie.

— La distribution des sexes dans les pontes de pigeons. Note de M. Cuénot.

— Contributions à l'étude des phénomènes de métamorphose chez les Diptères. Note de M. Vaney.

— Reproduction sexuée chez les Ophigoceptis. Note de M. Louis Léger.

— Sur le parasitisme du Ximenia Americana. Note de M. Edouard Hœckel.

— Sur les projectiles gazeux des canons proposés pour prévenir la grêle. Note de MM. Gastine et Vermorel.

Séance du 12 novembre. — Sur l'apparition prochaine des Léonides et leur observation aérostatique. Note à M. Janssen.

— Sur les conditions de mise en activité chimique de l'électricité silencieuse. Note de M. Berthelot.

Cette note a pour but, en somme, de montrer l'analogie d'action qui se produit soit dans l'effluve électrique soit, par l'électricité atmosphérique à l'état normal, soit par celle développée par une inégalité de température ou des réactions chimiques. Ainsi par exemple l'effluve électrique provoque la formation de l'ozone Elle se forme aussi sous l'influence de l'électricité atmosphérique normale, celle qui résulte de la différence de potentiel entre les diverses couches atmosphériques et entre l'atmosphère et le sol,et enfin de celle qui provient des frottements de l'air provenant des courants qui existent ; enfin l'ozone se forme encore dans l'électrolyse et dans les expériences faites avec le tube chaud et froid. Il existe donc un certain nombre de circonstances où il y a production d'électricité silencieuse et production de réactions chimiques qui expliquent la formation de certains corps tels que l'ozone par exemple.

— Sur l'ordre de formation des éléments du cylindre central dans la racine et la tige. Note de M. Gaston Bonnier.

Le cylindre central présente le même plan général de structure dans la tige et dans la racine : la constitution et l'ordre de développement des tissus sont les mêmes pour les deux cas. La différence réside uniquement, comme l'a démontré M. Van Tieghem, dans la position des pôles ligneux, qui,dans la racine, sont rejetés vers la périphérie du cylindre central.

M. Molinie adresse par l'entremise de M. Wolf, une notice relative « A la transformation morphologique des vrilles de la vigne en raisins. »

— M. Guarini adresse une nouvelle note intitulée : « Expériences de la télégraphie à un seul fil sans retour par la terre, par ondes hertziennes et un simple téléphone comme récepteur, en vue de l'application possible à la télégraphie sous-marine dans le but d'augmenter la vitesse de transmission.

— M. Ant. Cros adresse un complément à son mémoire sur « La lumière incolore et les couleurs. »

M. Duclaux, présente un volume intitulé *La vie de Pasteur*, par M. René Vallery Radot.

M. le secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la mort de M. l'abbé Armand David correspondant pour la section de géographie et navigation.

— Sur les surfaces qui possèdent une série non linéaire de courbes rationnelles. Note de M. Kantor.

— Sur la série analogue à la série de Lagrange. Note de M. Bougaiev.

— Lignes superficielles apparaissant dans le tirage des métaux. Note de M. Frémont.

— Sur les expériences de M. Rowland relatives à l'effet magnétique de la convection électrique. Note de M. V. Crémieu.

— Sur le dédoublement par les alcalis des acétones à fonction acétylénique. Note de M. Moureu et Delangle.

On peut conclure des expériences rapportées dans cette note que, en thèse générale, les alcalis bouillants décomposent les acétones acétyléniques en acides et acétones, mais il y a une exception pour l'acétylphénylacétylène qui donne du phénylacétylène et de l'acide acétique.

— Sur la constitution de l'acide camphorique et les migrations qui s'accomplissent dans sa molécule. Note de M. Blanc.

L'auteur après avoir admis comme exacte la formule de l'acide camphorique donnée par M. Bouveault est obligé de reconnaître que son raisonnement ainsi que celui de MM. Bouveault et Noyes est illusoire et que par conséquent, la formule de l'acide camphorique qui, en dérive, doit être abandonnée. Il semble donc résulter de là que la seule formule du camphre admissible est celle de Bredt.

— Sur l'évolution des composés terpéniques dans le géranium. Note de M. Eug. Charabot.

L'éthérification s'effectue encore ici au fur et à mesure du développement de la plante. Il se peut que l'enrichissement de la plante en rhodinol s'effectue aux dépens du géraniol. Cette hypothèse concorderait avec les observations d'ordre chimique et les observations physiologiques que l'on possède. La présence de la menthone s'explique par la transformation du rhodinol en rhodinal qui, à son tour se change spontanément en menthone. D'ailleurs cette cétone se produit surtout au moment de la floraison c'est-à-dire à l'époque à laquelle la quantité d'oxygène fixée par les tissus devient notable.

— Présence de l'invertine ou sucrase dans les raisins. Note de M. Martinaud.

— L'ancien cours de l'Aar près de Meiringen (Suisse). Note de M. Lugeon.

— Sur la régénération de l'air confiné au moyen du bioxyde de sodium. Note de MM. Desgrez et Balthazard.

Réclamation de priorité au sujet de la note de M. Jaubert insérée aux *Comptes rendus*, le 29 octobre dernier.

Séance du 19 novembre. — Note sur les planètes télescopiques, par M. de Freycinet.

— Sur l'observation aérostatique des léonides. Note de M. Janssen.

— M. Hooker est nommé associé etranger en remplacement de M. Bunsen, décédé.

— M. Klein est nommé membre correspondant pour la section de minéralogie en vertu du décret du 24 juin 1899.

— M. Léopold Fejév adresse de Budapest, un mémoire intitulé : « Démonstration du théorème qu'une fonction bornée et intégrable est, au sens d'Euler, analytique. »

— M. Ant. Cros adresse, comme complément à son précédent mémoire une note relative à l'action mécanique de la lumière.

— M. Cornu au nom de la Société française de physique, présente à l'Académie les trois volumes renfermant les « Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris, sous les auspices de la Société, du 6 au 12 août 1900 ».

— Observation de l'essaim des léonides à Meudon. Note de M. Deslandres.

— Sur quelques applications de la géométrie non euclidienne. Note de M. Servant.

— Les séries absolument sommables, les séries (M) et le prolongement analytique. Note de M. Borel.

— Sur un nouvel analyseur à pénombres. Note de M. Jean Macé de Lépinay.

— Sur les propriétés électrocapillaires des mélanges et la viscosité électrocapillaire. Note de M. Gouy. Les phénomènes décrits dans cette note paraissent indiquer qu'il s'exerce à la surface mercurielle une action élective, qui produit une accumulation des anions du corps actif, de préférence aux autres. L'état d'équilibre final entre les ions étant réalisé se trouve momentanément rompu quand cette surface varie, et se rétablit d'autant plus lentement que les anions actifs sont plus rares par rapport aux autres ; ce serait là la cause de la viscosité électrocapillaire.

— Combinaison de l'azote avec les métaux du groupe des terres rares. Note de M. Camille Matignon. On chauffe dans un tube en verre peu fusible quelques grammes d'un mélange constitué par un composé du métal à étudier et d'un autre métal capable de mettre le premier métal en liberté. On constate en opérant ainsi que le thorium, le cérium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme et le samarium se combinent directement et rapidement à l'azote. De plus, il se produit dans ces expériences des poudres des métaux sur lesquels on opère, qui sont en général, plus actives que les métaux en lingot. Celles de néodyme, de praséodyme et de samarium, décomposent lentement l'eau à froid, plus vite à chaud et avec incandescence en présence des acides les plus faibles.

— Relation entre la constitution chimique des colorants du triphénylméthane et les spectres d'absorption de leurs solutions aqueuses. Note de M. P. Lemoult.

Les colorants du triphénylméthane qui ont, comme c'est le cas le plus général, au moins deux atomes d'azote tertiaire en para du carbone central, donnent en solution aqueuse un spectre d'absorption possédant une bande lumineuse rouge ; à raison de 1 molécule gramme dans 1 000 litres d'eau et sous l'épaisseur de 6 millimètres ; le milieu de cette bande occupe une position invariable (longueur d'onde 6 860 environ) pour ceux d'entre eux qui n'ont pas plus de ces deux atomes d'azote tertiaire et une position invariable, mais différente (longueur d'onde 6 660 environ) pour ceux qui ont un troisième azote tertiaire.

— Sur la chlorophylline bleue. Note de M. Tsvett.

Le suc cellulaire est neutralisé par la magnésie ou le carbonate de chaux puis traité par la benzine de pétrole après épuisement par ce dissolvant on agite avec du pétrole léger additionné d'un dixième d'alcool fort, on opère rapidement. La solution verte obtenue qui doit être bien concentrée est agitée avec de l'alcool à 85° centésimaux, on répète plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que l'alcool ne se colore plus. La solution de chlorophylline bleu verdâtre dans le pétrole léger est agitée avec de l'alcool à 90°, dans une proportion telle qu'un peu de pétrole surnage. La solution alcoolique garde la majeure partie du pigment bleu, que l'on obtient par évaporation lente à froid, le produit se présente sous forme de petits cristaux noir d'encre à reflet bleuâtre. La solution de ce pigment fournit un spectre à six bandes dont la quatrième est sise en deçà de la ligne E de Fraunhofer et la cinquième commence a la ligne F.

— Cryoscopie de la sueur de l'homme sain. Note de M. Ardin Delteil.

— Sur la formation des feuillets et l'organogénie du *Sclerostomum equinum*. Note de M. A. Conte.

— Sur l'exosmose de diastases par les plantules. Note de M. Laurent.

— Origine de l'argile ocreuse caractéristique du diluvium rouge. Note de M. Stanislas Meunier.

— Emploi de transparents pour combiner les effets de la révolution synodique avec ceux de la rotation terrestre. Note de M. A. Poincaré.

— M. Tarry, adresse, d'Alger, les renseignements relatifs aux résultats des observations des Léonides par la section Flammarion du Petit Athénée.

— M. E. Guarini adresse une nouvelle note intitulée : « Quelques expériences sur la propagation des ondes hertziennes.

Liste des candidats proposés pour la place laissée vacante dans la section de Chimie par le décès de M. Ed. Grimaux. En première ligne M. Etard. En seconde ligne et par ordre alphabétique. MM. Haller, Jungfleich Lebel et Le Chatelier. En troisième ligne MM. Colson et Hanriot.

Séance du 26 novembre. — Action du champ magnétique terrestre sur la marche d'un chronomètre aimanté. Note de M. A. Cornu.

— Sur l'existence des azotures de néodyme et de praséodyme. Note de M. Moissan.

L'auteur craignant que l'on oublie qu'il avait vaguement indiqué la formation d'azotures par l'action du gaz ammoniac sur les carbures à une température de 1 200° rappelle cette remarque à propos de la note de M. Matignon sur les azotures des dits métaux. Il nous semble que M. Moissan fait une récla-

mation qui n'a pas sa raison d'être, car M. Matignon n'a eu pour objet que la formation directe de ces azotures par l'action de l'azote sur les métaux en question à l'état naissant. Les deux modes de préparation sont très différents et ce dernier savant n'a dans sa note nullement eu l'intention de se présenter comme étant le premier qui ait obtenu ces azotures. Il est vrai que M. Moissan, qui se montre si chatouilleux dans ce cas, ne l'a pas toujours été quand il s'est agi des travaux que d'autres avaient faits avant lui, par exemple le carbure de calcium, le carborandum, certains travaux de M. Guntz, et de M. le Prof. Petersen, enfin rappelons aussi que M. Moissan, à propos du diamant, avait oublié de faire l'historique des essais faits avant lui pour obtenir ce corps, et ne s'était pas rappelé que Marsden avait déjà employé un procédé analogue au sien et disons enfin que ce Monsieur n'était pas sans connaître les recherches que faisait à ce moment là le regretté Friedel qui du reste communiqua avec la modestie et la réserve de vrai savant qui le caractérisaient, les résultats de ses recherches. Que dirons-nous du four électrique Siemens à électrodes mobiles ?

— M. Haller, est nommé après trois tours de scrutin membre de la section de Chimie en remplacement de feu E. Grimaux.

Nous adressons ici nos sincères félicitations à l'excellent Professeur de la Sorbonne ; cette place lui revenait de droit parce qu'il était déjà Correspondant de l'Institut et l'Académie se serait déjugée en lui préférant M. Etard dont la proposition en première ligne ne nous avait nullement surpris.

La Section qui avait déjà reçu un camouflet lors de l'élection de M. G. Lemoine, présenté en troisième ligne et nommé contre M. Étard, a voulu absolument s'assurer qu'il n'y avait pas eu erreur. Elle doit être convaincue aujourd'hui, puisque son candidat présenté de nouveau en première ligne lui reste sur les bras. Remarquons que le malheureux M. Étard ne comprend rien à son infortune. Comme son ami, collaborateur et protecteur Moissan, il a pris des brevets plus ou moins catholiques, qu'il a vendus, à beaux deniers comptants ; il a donné des conseils techniques qui ont dû être parfaits puisqu'il appelait en consultation son copain Moissan. Pourquoi donc cette *touchante* collaboration ne se serait-elle pas continuée à l'Institut ? Et puis, Étard nommé, c'était le triomphe du four électrique ; on faisait entrer bientôt un troisième copain et alors on pendait la crémaillère. Ce n'était pas du diamant — il est trop verre — mais de l'or que la raison sociale Moissan, Étard et C° membres de l'Institut se serait partagé. Aussi l'on comprend la campagne acharnée qui s'est livrée pour faire passer un candidat de cinquième ordre, contre des gens de valeur qui, depuis longtemps, ont fait leurs preuves.

Nous ne pouvons donc que féliciter les vainqueurs d'avoir empêché la section de chimie, celle des Chevreul, Dumas, Balard, Wurtz, Cahours, Friedel, Troost, Schutzenberger, de devenir une succursale de la Cour des Miracles.

Le nouvel élu dont les abonnés du *Moniteur Scientifique* n'ont pas oublié le dévouement à ce journal en 1890, appartient à l'École de Nancy, qui a si dignement perpétué les traditions de l'École de Strasbourg. Lors de la mort de Friedel, il fut considéré comme le plus capable de le remplacer et c'était une lourde tâche. Ses recherches scientifiques ont surtout porté sur le camphre où il fut un précurseur du mouvement actuel. Ses travaux sur les bornéols et isobornéols, sur les acides camphorique, homocamphorique, campholique, camphocarbonique ont fixé nombre de points importants et conduit à la connaissance de nombreux dérivés nouveaux.

Dans une autre série de recherches avec ses collaborateurs, M. Haller a étudié les acides orthophtaliques chlorés et préparés par leur intermédiaire de nouveaux composés anthracéniques ou des dérivés diphényl ou triphénylméthaniques.

Nous citerons également les résultats obtenus dans l'étude des composés cyanés : cyanacétates, acétylcyanacétates, benzolcyanacétates. cyanacétylacétates et en passant une élégante synthèse de l'acide citrique.

Dans ces dernières recherches M. Haller a surtout étudié et fait ressortir les caractères des groupements CH^2 et CH voisins de radicaux électronégatifs. Ces composés sont acides comme les dérivés organiques renfermant un ou plusieurs carboxyles COOH.

Ils donnent de véritables sels et par double décomposition, permettent de préparer les corps les plus divers.

Les travaux dans cette série ont été nombreux ces dernières années.

Ils sont à l'ordre du jour en chimie organique, M. Haller peut revendiquer sa bonne part dans ce domaine.

Dans un autre ordre d'idées, les titres du nouvel académicien ne sont pas moins sérieux.

Il a créé l'Institut chimique de Nancy, qui est à l'heure présente une des bonnes écoles françaises de chimie.

Les laboratoires de Nancy peuvent rivaliser avec les meilleures installations allemandes.

M. Haller a toujours défendu l'industrie chimique française avec la plus grande énergie. Il est aujourd'hui rapporteur de la classe 87 (groupe XIV) et nous pouvons être certain que ce rapport sera remarquable. Nos lecteurs en profiteront.

— M. Garcio adresse un « projet d'établissement d'une communication électrique comme mesure de sécurité, entre les véhicules sur une voie ferrée. »

— M. Landolph adresse deux mémoires intitulés : « Etudes sur le suc gastrique, nouvelles méthodes analytiques » et « Etudes urologiques, reconnaissance, par la voie chimique du diabète, de la glycosurie franche et de la glycosurie alimentaire ou accidentelle ».

— M. Le Président annonce la mort de M. Ollier correspondant de la section de médecine et chirurgie, décédé à Lyon, le 26 novembre 1900.

— M. Le secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume intitulé : « Recueil de données numériques publié par la Société française de Physique : Optique, par M. H. Dufet ; 3e fascicule. Pouvoirs rotatoires ; couleurs d'interférence ; supplément ».

— Sur la définition de certaines intégrales de surface. Note de M. Lebesgue.

— Sur les fonctions fondamentales et le problème de Dirichlet. Note de M. Stekloff.

— Sur les systèmes orthogonaux admettant un groupe continu de transformations de Combescure. Note de M. Maurice Fouché.

— Solution d'un problème d'équilibre élastique. Note de M. Ivar Fredholm.

— Mesures actinométriques à Pamir. Note de M. Stankewitch.

— Sur l'aimantation des dépôts électrolytiques de fer obtenus dans un champ magnétique. Note de M. Ch. Maurain.

— Appareil pour localiser les dépêches dans la télégraphie électrique. Note de M. P. Jégou.

Recherches cryoscopiques. Note de M. Chroustchoff.

Il existe des dissolutions dont le coefficient ne varie pas avec la dilution (celui de NaCl dans les limites de concentration étudiées (1/4 E à 1/64) ; quant à celui de KBr, il diminue légèrement avec la dilution. Pour d'autres dissolutions, ce coefficient augmente d'une façon très marquée dans certains cas K^2SO^4 ou bien d'une manière peu sensible dans d'autres (canne à sucre). Ces résultats sont conformes, au moins par leur caractère général, à ceux de M. Ponsot.

— Nouvelle méthode de dosage de l'arsenic. Note de M. O. Ducru.

L'arsenic est complètement précipité par le cobalt dans une solution ammoniacale faible, riche en sels ammoniacaux.

Réactifs nécessaires. — 1° Solution de chlorure de cobalt cristallisé à 75 grammes par litre : on en prendra 10 centimètres cubes pour 10 centigrammes d'arsenic ; 2° Solution d'acétate d'ammoniaque en saturant de l'acide acétique à 40 % (D = 1,052) par de l'ammoniaque à 20 % jusqu'à réaction légèrement alcaline.

Mode opératoire. — La solution d'acide arsénique est concentrée à un petit volume, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline sans dépasser ce point. On introduit dans une fiole conique la quantité de solution de cobalt jugée nécessaire, évaluée d'après la règle ci-dessus ; on ajoute l'acétate d'ammoniaque qui doit représenter environ le quart du volume total y compris la solution à précipiter. Avec une pipette graduée ou un compte-goutte, on ajoute environ 3 % de ce même volume d'ammoniaque à 20 % ; on mélange avec la solution arsénicale ; on agite vivement, on bouche avec un bouchon de porcelaine et chauffe au bain-marie ou à l'étuve à eau bouillante. Lorsque la cristallisation est terminée on laisse refroidir complètement et l'on abandonne quelques heures. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave à fond à l'eau froide, puis on pèse le précipité reçu sur le filtre taré et séché à l'étuve à eau bouillante, on multiplie le poids par 0,2508.

Ou bien on calcine le précipité, mais le résultat est moins bon ; on prend le coefficient 0,3193. Enfin on précipite électrolytiquement le cobalt en solution sulfurique ammoniacal après avoir éliminé l'arsenic par la méthode de Woehler ou en précipitant Co par la soude et le brome. On multiplie le poids obtenu par 0,8518. (Nous ferons remarquer que la précipitation de l'arsenic par le cobalt en solution ammoniacale et en présence des sels ammoniacaux a déjà été indiquée par M. Quesneville qui avait donné un procédé de préparation industrielle de l'oxyde de cobalt (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XV, 1829). Du reste ce chimiste avait déjà donné en 1826 un procédé de dosage du fer à l'état d'arséniate).

— Sur une méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine. Note de M. E. Leidié.

Elimination des métaux étrangers et transformation des métaux du platine en azotites doubles. — On soumet les résidus provenant du traitement industriel des minerais de platine et d'iridium successivement à un grillage à l'air, puis à une réduction par l'hydrogène, à des lavages avec HCl dilué enfin à une dernière réduction par l'hydrogène. On les mélange alors avec deux fois leur poids de chlorure de sodium et l'on chauffe dans un courant de chlore en recueillant les produits volatils ou entraînés mécaniquement. Le produit de l'attaque et la partie volatilisée sont traités par l'eau et l'opération est recommencée au besoin sur le résidu insoluble. La dissolution (pour laquelle on doit employer un poids d'eau d'environ vingt fois celui du métal attaqué) est abandonnée au repos pendant 24 heures. L'argent avec la majeure partie du plomb et du bismuth sont ainsi éliminés sous forme de chlorures insolubles.

La dissolution est filtrée puis chauffée à 100°, et additionnée progressivement d'un léger excès d'azotite de soude. Le fer se précipite à l'état de sesquioxyde et l'or à l'état métallique ; on ajoute ensuite du carbonate de sodium qui précipite sous forme de carbonates tous les autres métaux étrangers : plomb, cuivre, bismuth, etc. Le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium et le ruthénium restent en dissolution à l'état d'azotites doubles de sodium, l'osmium à l'état de chloroosmite. On porte à l'ébullition et l'on filtre.

Séparation des métaux du platine. 1° *Osmium et rhuthénium.*— La liqueur est additionnée de soude et placée dans un appareil entièrement en verre ; on y fait passer, d'abord à froid, puis en élevant légèrement la température (50° à 60° environ), un courant de chlore. Il distille de l'anhydride perosmique et de l'anhydride perruthénique ; on les reçoit dans l'eau alcoolisée qui les réduit à l'état d'osmium et de ruthénium. On recueille ce mélange et on le traite par la méthode de Saint-Claire-Deville et Debray pour en séparer les deux métaux.

2° *Iridium et rhodium.* — La distillation terminée, la liqueur alcaline est saturée à chaud par HCl, et additionnée de nouveau d'azotite de sodium pour retransformer en azotites doubles les métaux qui étaient passés à l'état de chlorures par l'action du chlore, puis on la sature par du chlorure d'ammonium. L'iridium et le rhodium se précipitent sous forme d'azotites doubles d'ammonium qui sont insolubles dans les solutions de sel ammoniac renfermant du sel marin. Ceux-ci sont traités par l'acide chlorhydrique à chaud : la solution, convenablement évaporée et traitée par l'eau, contient du chlorure iridique et du sesquichlorure de rhodium ; en la saturant de sel ammoniac on précipite le premier, tandis que le second reste dissous. Le chloroiridate d'ammonium est recueilli, séché et chauffé avec son poids de sel marin à 450° C. Il se transforme en chloroiridate de sodium soluble dans l'eau, tandis que le sesquichlorure de rhodium qu'il aurait pu entraîner se décompose en donnant le sesquichlorure de

rhodium anhydre insoluble dans l'eau. Le chloroiridate de sodium est dissous, puis précipité par le sel ammoniac à l'état de chloroiridate d'ammonium. Celui-ci réduit par l'hydrogène au rouge sombre fournit l'*iridium.*

On fait cristalliser le sesquichlorure de rhodium et d'ammonium qui reste dans la dissolution d'où l'on a précipité l'iridium. On le dissout, on le transforme en azotite double de rhodium, puis, par double décomposition, en azotite double d'ammonium (celui d'iridium étant plus soluble, l'iridium qui aurait pu être entraîné reste dans la liqueur si celle-ci n'est pas saturée de sel ammoniac). Cet azotite double est transformé par HCl en sesquichlorure double de rhodium et d'ammonium, lequel, par réduction dans l'hydrogène au rouge, donne le rhodium.

3° *Platine et palladium.* — La liqueur d'où l'on a précipité iridium et rhodium ne renferme plus que le platine et le palladium (avec des traces d'iridium si l'on n'a pas ajouté assez de sel ammoniac). On l'évapore à sec et l'on évapore le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré pour transformer les azotites en chlorures ; puis, on dessèche et l'on calcine.

Le résidu est traité par l'eau pour enlever les sels alcalins, et ensuite dissous dans l'eau régale dont on chasse l'excès par une évaporation convenable à siccité, on reprend par l'eau : la dissolution renferme le chlorure platinique, le chlorure palladique (avec des traces de chlorure d'iridium indiquent si l'on a mal opéré) ; tous trois sont précipitables par le sel ammoniac. On transforme les deux premiers en chlorure palladeux et, en sesquichlorure d'iridium non précipitable par ce réactif en faisant passer dans la liqueur un gaz réducteur (SO^2 ou H^2S) ou bioxyde d'azote qui est préférable. Alors on met dans la liqueur du chlorure d'ammonium de façon à la presque saturer.

Le chloroplatinate d'ammonium qui se précipite est recueilli, on le fait recristalliser à une ou deux reprises dans l'eau bouillante. Réduit dans l'hydrogène, au rouge, il donne le *platine.*

Dans les eaux-mères on verse du cyanure mercurique : il se précipite du cyanure palladeux. Ce sel est décomposé par la chaleur ; le palladium est dissous dans l'acide azotique et l'azotate est transformé en chloropalladite d'ammonium. Celui-ci, réduit dans l'hydrogène et refroidi dans CO^2 au rouge fournit le *palladium.*

— Combinaison directe de l'hydrogène avec les métaux du groupe de terres rares. Note de M. Matignon.

Le néodyme, le praséodyme, le samarium se combinent directement et rapidement à l'hydrogène. Le thorium, le cerium, le lanthane déjà connus comme éléments fixateurs de l'hydrogène, l'absorbent avec la même rapidité. Ces hydrures sont dissociables.

— Sur quelques chlorobromures de thallium. Note de M. Thomas.

On prépare des chlorobromures de thallium par l'action du bromure sur le chlorure de ce métal. Le chlorobromure $ThCl^2Br^4$ s'obtient en traitant le chlorure de thallium par un excès de brome ; on évapore dans le vide sur l'acide sulfurique, on a soin d'arrêter l'évaporation quand il reste encore un peu de liquide pour éviter la formation d'oxyde noir de thallium. C'est un corps cristallisé en prismes transparents d'apparence orthorhombiques de couleur jaune soufre ; il est décomposé par l'eau à la température ordinaire, plus rapidement à chaud. Le brome au contact d'une petite quantité d'eau dissout très facilement ce chlorobromure. Il fond à 165° vers 360°, il se décompose en donnant de petites lamelles orange tirant sur le rouge appartenant certainement au type Th^2X^3.

— Sur le séléniure de cadmium. Note de M. Fonzes-Diacon.

Le séléniure de cadmium cristallisé SeCd rhomboédique, isomorphe avec le séléniure de zinc a été préparé par l'action de l'hydrogène selénié sur la chlorure de cadmium chauffé jusqu'à volatilisation. Sa densité est égale à 5.81 à + 15°. Par voie humide on obtient un seul et unique séléniure de couleur brun chocolat, par l'action de SeH^2 sur les solutions de sels oxygénés de cadmium ; si l'on prend des sels halogénés on obtient des chloro-bromo-iodo-séléniures. L'iodoséléniure est jaune à l'état humide et rouge orange vif par dessiccation ; sa stabilité est assez grande.

— Préparation à la source même de la recherche des métaux contenus en très faibles proportions dans les eaux minérales. Note de M. Garrigou.

On fait agir l'hydrate de baryum sur l'eau reçue dans de grands récipients, on précipite ainsi presque tous les métaux.

— Sur la nitration des dérivés bisubstitués du benzène. Note de M. Cloez.

1° *Le dérivé bisubstitué contient le groupe basique* : AzH^2 acétylé ou AzR^2 ; si le second groupe substituant est neutre CH^2Cl faiblement acide OH ou acide CO^2H la nitration se fera toujours en para ou ortho par rapport à AzH^2. Ce dernier groupe est donc le groupe directeur ;

2° *Le dérivé bisubstitué du benzène est un phénol* : le groupe OH est le groupe directeur si le second groupement substituant est CH^3, Cl, AzO^2, ou COH. Cette règle ne s'étend pas aux éthers phénoliques ;

3° *Le dérivé bisubstitué du benzène renferme un groupe neutre* : Cl ou CH^2Cl est directeur vis-à-vis des groupes acides Az^2, CO^2H et COH — CH^3 est également directeur vis-à-vis du même groupe.

4° *Le dérivé bisubstitué contient deux groupes acides* CO^2H et AzO^2. On ne peut rien dire *à priori.*

— Action de l'acide azotique sur le gaïacol tribromé. Note de M. Cousin.

L'action de l'acide nitrique sur le gaïacol tribromé donne naissance à une réaction remarquable. Il y a élimination d'un atome de brome dans deux molécules de gaïacol tribromé qui se soudent et en même temps s'oxydent pour donner une quinone tétrabromée cristallisée fusible à 186°-188°C.

— Sur la présence de séminase dans les graines à albumen corné. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

— Communication osmotique, chez l'Invertebré marin normal, entre le milieu intérieur de l'animal et le milieu extérieur. Note de M. Quinton.

— Le corps adipeux des Muscides pendant l'histolyse. Note de M. Henneguy.

— Expérience sur la télégonie. Note de Mlle Barthelet.

— Sur le polymorphisme des tiges chez une même espèce. Note de M. Marcel Dubard.

— Les basaltes miocènes des environs de Clermont. Note de M. GIRAUD.

— Effets du travail de certains groupes musculaires sur d'autres groupes qui ne font aucun travail. Note de Mlle JOTEYKO.

— Variation saisonnière de la température à diverses hauteurs dans l'atmosphère libre. Note de M. Léon TEISSERENC DE BORT.

— M. GUARINI adresse une « expérience de télégraphie sans fil avec translateur ».

Séance du 3 décembre. — M. le Président prononce quelques paroles au sujet de la mort de M. Ollier. Il rappelle ses travaux sur la régénération du système osseux ; et qu'il fut pour ainsi dire le père de la chirurgie conservatrice.

— Etude du carbure de Samarium. Note de M. MOISSAN.

L'oxyde de Samarium fournit facilement, en présence du carbone et à la température du four électrique, un carbure cristallisé de formule SaC^2 dont la composition est comparable à celle des carbures de cérum, de lanthane, de néodyme, de praséodyme ; ce carbure se décompose par l'eau en donnant un mélange très complexe d'hydrocarbures, très riche en acétylène.

— Observations de la comète 1900 *b* (Borrelly Brooks) faites au grand équatorial de l'observatoire de Bordeaux ; par MM. G. RAYET.

— Les changements de la température solaire et les variations de la pluie dans les régions qui entourent l'océan Indien. Note de MM. NORMAN LOCKYER et W. J. S. LOCKYER.

— Nouvelles recherches comparatives sur les produits de combustion de divers appareils d'éclairage. Note de M. GRÉHANT.

Les recherches faites sur trois becs Auer bien allumés ont donné comme rapport de l'acide carbonique à l'oxyde de carbone 655 ; pour trois lampes à pétrole le rapport était égal 1025 ; et pour sept bougies 1610.

M. le Ministre de la guerre informe l'Académie que MM. Cornu et Sarrau sont nommés du Conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique pour l'année scolaire 1900-1901 au titre de Membres de l'Académie des Sciences.

M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts invite l'Académie à lui désigner deux candidats pour une place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes (section de Marine) devenue vacante par suite du décès de M. le Capitaine de Vaisseau de Bernardières.

— Sur le minimum de certaines intégrales. Note de M. H. LEBESGUE.

— La géométrographie dans l'espace. Note de M. Emile LEMOINE.

— Sur la théorie des phénomènes électro-capillaires. Note de M. GOUY.

— Acidimétrie des aldéhydes et des acétones. Note de MM. ASTRUC et MURCO.

Les aldéhydes à fonction simple sont neutres à l'hélianthine A, au bleu Poirrier et à la phtaléine du phénol. Les dialdéhydes à fonction simple influencent le bleu Poirrier et la phtaléine lorsqu'à une molécule du corps on a ajouté une molécule de base, l'hélianthine indique à peine la monobasicité. Les aldéhydes halogénés par exemple l'aldéhyde trichlorée ainsi que son analogues tribromé sont monobasiques au bleu Poirrier. Les aldéhydes alcools sont neutres à l'hélianthine et monobasiques à la phtaléine et au bleu Poirrier ; les aldéhydes phénols sont non seulement monobasiques au bleu Poirrier réactif indicateur des acides faibles, mais encore à la phtaléine.

Les monoacétones à fonction simple sont sans action sur les trois réactifs. Les dicétones β sont acides comme l'a démontré M. Combes. Les dicétones α seraient certainement neutres aux trois réactifs ; parmi les dicétones γ l'acétonylacétone ne présente pas de caractère acide. Les acétones halogénées telles que la monochloracétone la monobromacétophénone sont neutres à l'hélianthine et monobasiques avec les deux autres réactifs.

Les acétones alcools, les cétoses sont sans action. Parmi les acétones acides, les acides pyruvique et lévulique sont très exactement basiques vis-à-vis de la phtaléine et du bleu Poirrier, quant à l'hélianthine elle ne donne pas des réactions bien nettes.

— Sur quelques réactions des anilines substituées. Note de M. ŒCHSNER DE CONINCK.

L'auteur dans cette note indique quelques réactions données par les anilines substituées quand on les ajoute à des solutions de chlorure, de sulfate ou d'acétate de cuivre. Ainsi avec ce sel la méthylaniline donne en solution très étendue une opulescence bleuâtre avec le chlorure de cuivre ; pas de fluorescence avec le sulfate ; une coloration rose clair qui fonce et passe au brun avec l'acétate. Les autres anilines substituées donnent des réactions analogues.

— Sur la présence de l'oxysulfocarbonate de fer dans l'eau du Rhône. Note de M. CAUSSE.

On se rappelle que M. Causse avait indiqué la présence du cystinate de fer dans les eaux du Rhône : nous avons formulé à ce sujet-là une opinion qui mettait en doute la précision des réactions et des indications de ce savant chimiste. Nous attribuions les réactions qu'il avait obtenues à de l'acide crénique ou apocrénique provenant de la décomposition de matière organique. Aujourd'hui l'hypothèse que nous avons émise semble confirmée par l'auteur lui-même car il admet la présence d'oxylsulfocarbonate de fer dans l'eau du Rhône, Il n'a pas isolé ce sel mais en déduit la présence par suite d'une série d'essais synthétique qu'il a faits. Quoi qu'il en soit nous admettons jusqu'à plus ample informé que tous les produits indiqués par M. Causse ne sont que de l'acide crénique combiné au fer et plus ou moins souillé de soufre provenant de la décomposition des matières organiques contenant des éléments tels que les albuminoïdes ou de la réduction de sulfates alcalino-terreux tels que le sulfate de chaux.

— Dosage des incuits et des surcuits dans le plâtre de Paris des fours culées. Note de M. PERIN.

Le plâtre de Paris contient : 1° du gypse naturel ; 2° du gypse completement deshydraté ; 3° des produits intermédiaires entre ces deux extrêmes. Pour doser ces produits intermédiaires appelés par l'auteur matière active et les substances étrangères et inertes on opère de la façon suivante :

Soit un plâtre de Paris formé des éléments SiO^2, CaO, MgO, $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ mélangés à SO^4Ca, $2H^2O$ (incuits) $SO^4Ca\ nH^2O$ ($n < 2$) (matière active) et SO^4Ca (surcuits).
Pour la simplicité on pose.
Matière active : le corps $SO^4Ca.\ nH^2O$.

$\overline{H^2O}'$. L'eau qui se combine avec $SO^4Ca\ nH^2O$ pour reconstituer le gypse.

$\overline{H^2O}''$. . . . . l'eau ($2H^2O$) des surcuits.
S . . . . la somme des divers éléments SiO^2. CaO... avec la partie solide SO^4Ca des surcuits plus SO^4Ca des surcuits.

Porphyriser au mortier d'agate le plâtre à analyser, puis le porter à l'étuve à 60° pendant deux heures. Le laisser refroidir dans le dessiccateur.
Quand il est froid, en mettre environ 5 grammes dans une capsule de porcelaine ou de platine. Le poids de l'échantillon prélevé est donné par les équations.

(1) Tare = capsule + P
(2) Tare = capsule + échantillon + P'.

d'où échantillon = P-P'.

Dans l'équation (2), mettons $\overline{H^2O}$ en vedette et écrivons là.

$$(3)\qquad \text{Tare} = \text{capsule} + (SO^4Ca,\ nH^2O) + S + \overline{H^2O}'' + P'.$$

Cela posé, après la pesée (2) on met dans la capsule un excès d'eau : la matière s'hydrate pour reformer la molécule de Gypse.
Mettre alors la capsule et son contenu à l'étuve et évaporer à sec jusqu'à poids constant. Laisser refroidir dans le dessiccateur, et reporter à la balance. On a :

$$(4)\qquad \text{Tare} = \text{capsule} + \left((SO^4Ca,\ nH^2O) + \overline{H^2O}'\right) + S + \overline{H^2O}'' + p$$

de (3) et (4) on tire : $\overline{H^2O}' = P' - p = A$ quantité d'eau qui est combinée à la matière active.
Cette valeur A est suffisante pour déterminer la résistance du plâtre considéré
Pour les autres éléments on procède de la façon suivante. Supposons que n dans nH^2O ait toutes les valeurs comprises entre 0 et 2 de telle sorte que la moyenne correspond au composé $SO^4Ca.\ 1\ H^2O$. Dans cette hypothèse, la matière active sera donnée par

$$\frac{x}{A}\ \frac{SO^4Ca.\ H^2O}{H^2O} \qquad \text{d'où} \qquad x = 8,56\ A.$$

Dosage des incuits. — Après (4) on fait la perte au rouge ce qui donne

$$\text{Tare} = \text{capsule} + (SO^4Ca \text{ de mat. act.}) + S + p'$$

de (4) et (5) on tire

$$nH^2O + \overline{H^2O}' + \overline{H^2O}'' = p' - p$$

et pour $n = 1$ $H^2O = \overline{H^2O}'$, d'où $\overline{H^2O}'' = p' - p - 2\overline{H^2O}' = p' - p - 2A = B$

Les incuits sont alors donnés par $\frac{y}{B} = \frac{SO^4Ca,\ 2\ H^2O}{2\ H^2O}$ d'où $y = 4,8$ B.

Dosage des surcuits. — Soient (a) SO^3 correspondant à x ; (b) = SO^3 correspondant à y ; (Q) = SO^3 total sur l'échantillon. La quantité de SO^3 correspondant aux surcuits sera $q = Q - (a + b)$ et les surcuits seront donnés par $\frac{z}{q} = \frac{SO^4Ca}{SO^4}$ d'où $z = 1,79$.

Perméabilité de la paroi extérieure de l'Invertébré marin, non seulement à l'eau mais encore aux sels. Note de M. Quinton.
— Un venin volatil, sécrétion cutanée du Julus terrestris. Note de M. Phisalix.
Ce venin secrété par les glandes ventrales du Julus terrestris sorte de Myriapode est volatil et n'est pas une substance albuminoïde, c'est une sorte de liquide jaunâtre à odeur forte et piquante.
— Les grands acridiens migrateurs de l'ancien et du nouveau monde du genre Schistocera, et leurs changements de coloration suivant, les âges et les saisons : rôle physiologique des pigments. Note de M. Künckel d'Herculais.
— Sur la maladie des Œillets produite par le *Fusarium Dianthi* (Prill. et Delac). Note de M. Delacroix.
Pour détruire ce parasite l'auteur propose l'emploi du formol de commerce ; pour des infections du sol une solution à 1/100 et à la dose de 10 à 12 litres par mètre carré sera suffisante appliquée en deux ou trois fois.
— Sur la production simultanée de deux sels azotés dans le cratère du Vésuve. Note de M. Matteuci.
Les deux sels en question sont le chlorure d'ammonium et l'azoture de fer.
M. Gautier a propos de la précédente note raconte qu'il a déjà indiqué l'oxyde de fer comme l'un des générateurs des sels ammoniacaux qui se forment dans les laves volcaniques.

— Sur la continuité tectonique du Tonkin avec la Chine. Note de M. Leclère.

— Examen chimique et minéralogique de la météorite de Lançon. Note de M. Stanislas Meunifr.

La météorite tombée le 20 juin 1897, pesait 700 grammes environ. Cette météorite est composée de fer nickelé : 8,80, Pyrrhothine : 6,35 fer chromé : 0,54. Enstatite (avec plagioclase) 52,21 ; Peridot (pas différence) 32,10. C'est donc une *Chantonnite* qu'on peut définir en disant qu'elle consiste en une *Aumalite* veinée de lignes noires.

— Sur quelques applications thérapeutiques de la lumière. Note de M. Garnault.

CORRESPONDANCE

Nous recevons la lettre suivante.

Nous la publions d'autant plus volontiers que Millon était un ami d'enfance du fondateur du *Moniteur Scientifique*. Nous l'avons maintes fois entendu apprécier Millon comme un chimiste de grande valeur. Il ne lui fit jamais un crime, quoiqu'ayant publié dans la *Revue Scientifique* tous les travaux de Laurent et Gerhardt, d'avoir suivi à cette époque, exceptionnellement, le monde officiel. Faisons remarquer que M. A. Naquet nous a écrit, qu'il aurait bien volontiers supprimé le passage sur Millon s'il avait sû ce que nous lui avons communiqué au sujet de ce savant.

Dr G. Q.

Paris, 8 décembre 1900.

Monsieur et cher confrère,

La remarquable étude consacrée à l'œuvre de Charles Gerhardt dans la dernière livraison du *Moniteur scientifique* débute par une appréciation sur Millon que l'auteur, mieux informé, serait certainement le premier à regretter.

De 1840 à 1850, Millon a publié un magistral *Traité de chimie organique* en 2 vol., des *Annuaires de chimie* (7 vol.) qui n'ont pas été remplacés et plus de quarante Mémoires ou Notes de chimie pure dans les *Annalès de chimie et de physique* ou les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences.*

En 1844, la section de chimie représentée par Thénard, Chevreul, Dumas, Pelouze et Regnault l'avait proposé à l'Académie en même temps que Frémy, Balard, Péligot et Cahours pour remplacer d'Arcet. Millon avait 32 ans Ses opinions nettement républicaines, l'ascendant qu'il avait pris dans certains milieux par d'intéressantes études sur les associations coopératives semblaient lui réserver un rôle politique important lorsqu'il fut brusquement envoyé du Val-de-Grâce à l'hôpital militaire de Lille et de là à l'armée d'Afrique, quelques mois avant le coup d'Etat de 1851. Il ne rentra en France, qu'après avoir obtenu sa mise à la retraite, en 1865, et s'éteignit en 1867.

Millon a été un grand chimiste et ce fut un noble caractère ; il est resté fidèle à ses amis politiques exilés en Algérie et leur a été utile en maintes circonstances — M. W. de Fonvielle pourrait encore en témoigner.

« Tous ceux qui ont, comme nous, connu Millon, a écrit Hœfer (l'auteur de l'*Histoire de la chimie*) ont pu apprécier les nobles qualités de son cœur et la grande élévation de son âme. Fier dans l'adversité, énergique dans ses résolutions, d'une loyauté à toute épreuve, généreux et compatissant envers les déshérités de la fortune, Millon était si bien pénétré des sentiments de la justice et de l'équité que tout acte contraire à ces sentiments blessait profondément sa conscience d'honnête homme. Il avait, de plus, l'esprit fin, très étendu, aussi fécond que curieux, légèrement caustique et dédaigneux pour les savants qui ne savaient pas le comprendre ou qui ne partageaient pas ses idées. Il possédait au plus haut degré la faculté de s'assimiler les découvertes des autres et l'histoire de la chimie lui marquera sûrement sa place parmi les Laurent, les Gerhardt et les Pelouze dont la science regrettera encore longtemps la perte. »

Cela repose des épithètes par trop malsonnantes qui, dans le dernier ouvrage sur Charles Gerhardt, comme dans l'article du *Moniteur scientifique*, suivent le nom d'un homme qui, par la valeur de ses services, l'étendue de ses connaissances et la distinction de ses manières — et malgré ses opinions politiques bien connues — s'était acquis, pendant quinze ans, la considération des Gouverneurs de l'Algérie et en particulier des maréchaux Pelissier et Vaillant.

Veuillez agréer, Monsieur et cher confrère, l'assurance de mes meilleurs sentiments.

Balland.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe — Ire PARTIE

Livraison 710 **FÉVRIER** **Année 1901**

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Par **MM. R. Bernard** et **Paul Glœss**

(*Suite*) [1]

7° Dannemark

1° *Exposition du Commerce Royal du Groenland* (Copenhague). — En 1721, le ministre norwégien Hans Egede fonda au Groenland une station missionnaire. En 1734, le gouvernement danois octroya au commerçant Jacob Séverin, avec le monopole du commerce groenlandais une somme annuelle de 14000 francs pour l'entretien de cette mission. Cette somme était beaucoup trop faible et Jacob Séverin reconnut bientôt qu'il avait fait là une très mauvaise spéculation. Aussi en 1750 se démit-il de ses fonctions. Le commerce et la mission groenlandaise passèrent alors aux mains d'une société privée : « la Compagnie générale du Commerce ». Cette Société ne fit pas non plus de brillantes affaires, et en 1774 le gouvernement danois se vit contraint de prendre à sa charge le commerce du Groenland. Jusqu'en 1830 le Commerce Royal du Groenland eut à lutter contre de nombreuses difficultés. Depuis lors, il est entré dans une ère de prospérité relative et a réussi à amortir sa dette. Parmi les produits qu'il retire du Groenland il faut mentionner l'huile de phoque, l'huile de baleine et l'huile de morue, les peaux d'animaux et enfin le graphite et la cryolithe (dont de très beaux échantillons ont été exposés à Paris).

2° Exposition de l'Industrie Danoise. — Les *Fabriques chimiques d'Oresund* exposent de la cryolithe, de la galène argentifère, des pyrites, de la blende, du fer spathique et de la calcopyrite ; *Johansen jeune et fils*, de Copenhague, *Prior Adolf*, de Copenhague et *Spies Wilhelm*, de Copenhague, des cirages, et *Blumensaadt*, d'Odensee, des savons.

8° Equateur

Le *Club Sucre de Santa Elena* expose du chlorure de sodium ; la *Municipalité de San Miguel*, du sulfate de cuivre, et *José Reinaldo Cordova de Latacunga*, des corps gras et des bougies.

9° Espagne

Aureliano Buendia, d'Almeria, expose du soufre ; *Sanchez Guaza*, de Grajal de Campos, et *Pons frères et Cie*, à Logrono, du tartre de vin ; *Amor Mozo*, de Valladolid et *Lorilleux et Cie*, à Barcelone, des encres; *Enrique Neufville*, de Linares, de la céruse, du minium, de la litharge et de l'alcool ; *Faus Calvo Ricardo*, de Valence, des cirages ; *Ch. Lorilleux et Cie*, à Barcelone et *Ventura et Cie*, de Barcelone, des couleurs et des vernis ; *Deutsch et Cie*, à Madrid, des essences minérales et végétales et des produits chimiques divers; *Lizariturry y Rezola*, à St-Sébastien, des bougies ; *Bachs y Bot*, de Badalona, *Pablo Chauvet*, de Tortosa, *Lizariturry y Rezola*, à St-Sébastien, *Miranda Crespo*, de Ponferrada, *Morcillo Garcia*, de Madrid, *Antonio Pages*, de Barcelone et *Quesada*, d'Almeria, des savons divers, et enfin la *Concierto salinero de San Fernando*, à Cadix, du chlorure de sodium.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1900, p. 5.

10° États-Unis

1° Produits chimiques minéraux. — La *Thomson Chemical Company*, de Baltimore, expose de l'argile, du fer, du cuivre et des sels de soude ; *Queen et C°*, Philadelphie, du bauxogène (aluminate soluble dans l'eau et susceptible d'absorber le brome, l'ozone et le chlore et de se combiner au chrome et au cuivre).

2° Couleurs minérales. — *Binney et Smith*, de New-York, exposent des couleurs noires diverses ; la *Muralo Company*, de New-York, des produits pour décorations murales ; *Muzzi Bros*, des couleurs à l'eau, et *Matheson et Cie Limited* (New-York), du blanc de céruse.

3° Enduits divers. — *Blichert*, de Chicago, et *Fœderer*, de Philadelphie, exposent du cirage pour chaussures ; la *Burbank Engraving Company*, une composition pour la gravure en relief ; *Johns*, de Boston, des cirages pour fourneaux et *Valentine et C°*, de New-York, des vernis et couleurs pour voitures et wagons, des vernis or à la colle, du vernis Japon pour voitures, de l'enduit permanent pour le bois, des couleurs noires superfines et des couleurs pour la peinture à l'huile.

4° Gélatine et colle forte. — L'*Arable Cement Company*, de New-York, expose de la colle forte pour relieurs ; *Armour* et Cie de Chicago, des dérivés des os ; l'*Armour Packing Company*, de Kansas City (Missouri), des dérivés de corne, de sabots et d'os et des engrais ; les *Michigan Carbon Works*, de Détroit, des gélatines et des colles, et la *Russia Cement Company*, de Gloucester, de la colle de poisson, de la colle liquide et de la colle en plaques.

5° Encres. — La *Jœnecke Printing Company*, de New-York, expose des encres d'imprimerie de toutes nuances.

6° Savons. — *Babbitt*, de New-York, expose des savons et des glycérines.

7° Huile de pétrole et dérivés. — La *Solar Refining Company*, la *Solar Oil Company*, de New-York et la *Atlantic Refining Company*, de Philadelphie, exposent du pétrole et des produits secondaires de sa fabrication ; *Leonard et Ellis*, de New-York, des huiles pour machines, et la *Standard Oil Company*, de New-York, du pétrole et des produits en dérivant (chloroctonaphtène $C^{18}H^{15}Cl$, dérivé du pétrole de Californie et décane dichloré $C^{10}H^{20}Cl^{2}$, dérivé du pétrole de Pensylvanie).

8° Cuba. — *Soriano Valverde et Cie*, exposent des bougies et de la cire.

11° Grande-Bretagne

Produits chimiques minéraux. — *Brunner, Mond et C° Limited*, de Londres, exposent du carbonate de soude Solvay, du bicarbonate de soude purifié et recristallisé, du carbonate de soude en cristaux, de la soude caustique obtenue par le procédé de Löwig, du chlorure d'ammonium, du sulfate d'ammonium, du zinc chimiquement pur obtenu par le procédé électrolytique de Hœpfner (1), et de l'hypochlorite de chaux. Comme nous l'avons dit plus haut, cette maison a été fondée en 1874, en association avec la maison Solvay et Cie. Elle possède trois usines : à Northwich, à Middlewich et à Sandbach. L'*United Alkali Company Limited*, de Liverpool, expose des acides chlorhydrique et sulfurique, du bicarbonate de soude, de l'hypochlorite de chaux, de la soude caustique en morceaux et en poudre, de la potasse caustique, du carbonate et du chlorate de potassium, du carbonate de soude, du carbonate de baryte, des chlorures (de calcium, d'ammonium et de magnésium), de l'acide chromique, des engrais, du sel ammoniac, de l'oxyde, de l'hydrate et du carbonate de strontium, du soufre en fleur et en canons, du chlorure de sodium, des sulfates (d'ammonium et de cuivre), de l'outremer et divers alliages de la marque Stella (manganèse-cuivre, manganèse-bronze, phosphore-bronze, aluminium-bronze, silicium-bronze, etc.). Cette maison a été fondée en 1890, par la fusion de trente-huit fabriques anglaises d'alcalis. Elle occupe dans ses différentes usines 12 000 employés et ouvriers. *Chance et Hunt Limited* (Oldbury), exposent du soufre régénéré par le procédé Chance-Claus, de la soude caustique, du carbonate et du bicarbonate de soude Leblanc, de l'ammoniaque et du chlorure, du carbonate et du sulfate d'ammonium.

Gossage and Sons Limited (Widnes), exposent de la soude caustique, du silicate de soude et du silicate de potasse ; *John et James White*, de Glasgow, des bichromates de potasse et de soude ; la *Patent Borax Company Limited*, de Birmingham, du borax de Californie ; *Riley and Sons*, de Hapton, de l'arséniate de soude, de l'hypochlorite de chaux, du chlorure de zinc, de la soude caustique (à 60-70-72-74 et 76 %), des acides (chlorhydrique, nitrique et sulfurique), du soufre en fleurs et en canon, des cendres sodifères raffinées pour l'impression et le blanchiment, du stannate de soude et du sulfate de cuivre ; et *Scrubb et C°* (Londres), un composé ammoniacal

(1) Ce procédé consiste à traiter par l'oxyde de zinc les solutions de chlorure de calcium obtenues comme résidus de la préparation de la soude Solvay et à décomposer électrolytiquement le chlorure de zinc ainsi formé.

pour l'usage hydrothérapique et domestique ; *Sadler et C°* (Middlesbrough-on-Tees), expose d'autre part du sulfate d'ammonium, des bichromates de soude et de potasse, de l'hypochlorite de chaux et du sulfate de soude. Cette maison, qui est la première distillerie de benzol du monde, a été fondée en 1865. Elle possède de nombreuses usines en Angleterre et fabrique les acides minéraux, la soude, l'acide oxalique, les bichromates et les dérivés du goudron de houille (alizarine et aniline, notamment).

Enfin la *Fuller's Earth Union Limited,* London, E. C., expose de la terre à foulon pour purifier les huiles et les saindoux et nettoyer les laines et les soies. Cette terre provient des comtés de Surrey et de Sommerset.

2° Produits chimiques organiques. — L'*United Alkali Company Limited*, de Liverpool, expose de l'acide acétique, de l'acétate de soude et des cyanures, etc.; *Sadler et C°*, de Middlesbrough-on-Tees, de l'acide oxalique et des dérivés du pétrole et du goudron ; *Lowe et C°* (Manchester), du phénol pur cristallisant à 42°,25 C., du phénol cristallisant à 40°C., du phénol cristallisant à 35°C., du phénol liquide, de l'acide picrique et de l'aurine ; *Pease et Partners Limited*, à Darlington, des dérivés de la distillation du coke (sulfate d'ammoniaque, coaltar et benzol) ; *Chance et Hunt Limited,* Oldbury, des cyanures de potassium et de sodium et la *British cyanides Company Limited*, divers cyanures.

3° Produits chimiques purs. — La maison *Hopkins et Williams*, de Londres, en expose une intéressante collection.

4° Enduits divers et couleurs minérales. — *Day et Martin Limited* (London S. E.), exposent du vernis noir Japon, de la crème russe pour bottes, des enduits blancs et noirs pour cuirs, du cirage bronze, de la poudre à polir les métaux et de l'enduit pour harnais. Cette maison a été fondée au commencement du XIXe siècle. Elle a été la première en Angleterre à s'occuper de la fabrication des cirages. Depuis sa fondation, l'importance de cette maison s'est constamment accrue et en 1899 elle a été transformée en Société anonyme par actions au capital social de 3 750 000 francs. Elle fabrique actuellement des cirages divers, du vernis pour cuir et de la poudre à polir les métaux. Elle occupe 250 à 300 ouvriers et employés.

Wilkinson, Heywood et Clarke Limited (London N) exposent des vernis, des huiles du Japon, de la gomme laque, des graisses lubréfiantes et des couleurs minérales. Cette maison a été fondée vers 1770. A cette époque un nommé Pritchard fonda une pharmacie à Battle Bridge et adjoignit à ses travaux pharmaceutiques la fabrication des vernis, la distillation du naphte et la production du gaz de naphte pour l'éclairage. Cette dernière fabrication lui attira une très grande renommée. Quelques années plus tard Pritchard vendit son établissement au capitaine Martin Tucker. Sous cette nouvelle direction, l'importance de l'établissement ne fit que s'accroître et le capitaine ayant réussi à faire adopter son vernis par les carrossiers de Londres, la demande de ce produit devint bientôt si importante, qu'un agrandissement de l'établissement s'imposa. Après la mort du capitaine Tucker, la maison passa aux mains des propriétaires actuels. Ils ont remanié et perfectionné leur installation et substitué aux méthodes empiriques anciennement employées des méthodes scientifiques. La maison Wilkinson-Heywood possède deux usines (à West Drayton et à King-Cross) et deux succursales (à Liverpool et à Bombay).

Weeks et Sons, de Liverpool, exposent des enduits et des couleurs pour navires ; la *Holzapfels Compositions Company Limited*, de Newcastle-on-Tyne, des enduits et des vernis ; *Staynes et Smith*, de Belgrave Gate, des enduits pour cuirs et pour chaussures, la Société *Enamel Aspinall*, de Londres, des vernis, des enduits divers et de l'émail détrempé ; *Berger et fils*, de Londres et *Mander Bros*, de Wolverhampton, des encres, des vernis et des couleurs ; *Field*, de Londres, des produits chimiques pour la fabrication des encres et de la cire à cacheter ; *G. Vickers*, de Londres, des encres à marquer le linge ; *Edge Sons Limited* (Bolton) et *Colman Limited*, Norwich, du bleu pour linge et enfin le *Viscose Syndicate Limited* (Londres) du papier, de la soie artificielle, des textiles et diverses autres matières traitées par la viscose.

5° Corps gras et dérivés. — La *Price Patent Candle Company Limited*, de Londres, expose de la stéarine, de la glycérine, de la paraffine, de la palmitine, de l'huile pour machines, de l'huile de suint, du glycérol, des bougies de paraffine, de stéarine et de parastéarine et des savons divers. Cette maison a été fondée en 1830, par MM. William Wilson et Lancaster, sous la raison sociale Edward Price et C°, pour l'exploitation industrielle d'un brevet relatif à la séparation des principes solides et liquides contenus dans l'huile de coco. La nouvelle Société commença ses opérations à Belmont Works (Vaux-Hall), puis, par suite des difficultés qu'elle éprouva à se procurer des approvisionnements réguliers d'huile de coco, elle établit une succursale dans l'île de Ceylan. D'abord destinée à servir de comptoir pour l'achat des huiles, elle fut agrandie dans la suite et des installations à vapeur y furent établies pour l'extraction de l'huile. Une augmentation de capital étant devenue nécessaire par suite des opérations de Ceylan, M. Lancaster vendit sa part dans l'entreprise à trois capitalistes : MM. Cockerell, Brownrigg et Larpent.

Depuis cette époque jusqu'en 1847, époque où la *Price Patent Candle Company* en fit l'acquisition, M. William dirigea l'entreprise avec ces industriels comme commanditaires et avec le

concours, à partir de 1845, de M. Brice Pearse. En 1840, il introduisit dans le commerce des bougies dites « composites » formées de parties égales de stéarine, d'huile de coco et d'acide stéarique, et à mèches tressées, puis, peu après, des bougies d'acide stéarique pur. Ces bougies attirèrent rapidement l'attention du public et leur vente devint bientôt des plus importantes. Ce succès encouragea la Société à s'occuper du perfectionnement des procédés de préparation de l'acide stéarique. M. Georges Gwynne porta son attention sur la distillation dans le vide, tandis que MM. Wilson et Jones étudiaient la distillation par la vapeur d'eau. Ce dernier procédé fut adopté et commença à être exploité en 1843, dans la nouvelle usine que la Société venait de louer à Battersea. Cette même année la Société commença également à s'occuper de la fabrication des veilleuses. Les affaires de la Société Edward Price et C° prirent par suite un rapide accroissement, et, en 1847, le besoin d'une augmentation de capital se faisant sentir, la Société Price Candle Company fut formée au capital de 12 500 000 francs. La nouvelle Société continua ses développements progressifs. En 1849, elle acheta la fabrique de veilleuses de M. Samuel Childs. En 1852, elle fonda une succursale à Bromborough Pool a cinq milles de Liverpool et en 1854 elle entreprit la fabrication des savons. A cette même époque les brevets que possédait la Société pour la fabrication de l'acide stéarique tombèrent dans le domaine public. Il en résulta une concurrence effrénée qui diminua sensiblement les bénéfices de la Société. C'est alors qu'apparut sur le marché une nouvelle matière à bougie « la paraffine », produite pour la première fois en Angleterre, par M. Samuel Young, qui la retira du pétrole (par distillation de la cire paraffinée qui se sépare du pétrole brut). La Société Price ne tarda pas à l'adopter et fut en mesure, à partir de 1871, de la raffiner plus économiquement que ses concurents, grâce à un procédé trouvé par M. J. Hodges. En 1882, elle livra au commerce une nouvelle espèce de bougie « composite » composée de stéarine et de paraffine; elle a entrepris récemment la fabrication des huiles lubréfiantes pour machines. En résumé la Société Price est en droit de prétendre à l'honneur d'avoir posé les premiers jalons de l'industrie des bougies et d'avoir occupé une position prédominante pendant « l'ère de la paraffine » et pendant « l'ère de la stéarine ». Elle occupe actuellement 2 250 employés et ouvriers.

L'*United Alkali Company*, Liverpool, expose de la glycérine et des savons; *Field Limited* (London) expose de la cire d'abeilles, du spermaceti, de l'ozokérite, de la paraffine, de la stéarine, des bougies, des savons de toilette et du savon pour usages industriels : le « savonol ». Cette maison a été fondée en 1642. Jusqu'en 1800, elle est restée la propriété de la famille Field sans entraîner d'association. En 1800, MM. John et Charles Field prirent la direction de la maison et s'associèrent, puis en 1823 il s'adjoignirent M. John Field, fils aîné de M. Charles Field. La maison ainsi constituée adopta la raison sociale J. C. et J. Field. En 1887, la maison Field ayant été transformée en société à responsabilité limitée, adjoignit à cette raison sociale le mot « limited ». La maison Field fabriquait au début des flambeaux, des torches et des cierges. Elle a été la première à fabriquer les bougies de spermaceti (en 1756), les veilleuses (en 1823), les bougies stéariques (en 1840), les bougies de couleur (en 1859) et les bougies d'ozokérite (en 1870). Elle possède de nombreuses usines dont la plus ancienne est l'usine de Lambeth.

A. et F. Pears Limited, de Londres exposent des savons. Cette maison a été fondée en 1789, par M. A. Pears. Vers 1840, la raison sociale de la maison devint A. et F. Pears. Cette raison sociale fut conservée jusqu'en 1892. A cette époque la maison fut transformée en Société anonyme au capital de 20 250 000 francs. La maison Pears possède des usines à Isleworth et des dépôts à New-York et à Melbourne, etc. — La *Clarke's Pyramid and Fairy Light C°* (London) expose des bougies employées avec les lampes « bricklite »; la *Jeyes' Sanitary and Compounds Company Limited*, des savons de ménage; *Gossage et Sons*, de Widnes, du suif pur, de la glycérine brute, de la glycérine chimiquement pure, de la nitroglycérine, de l'huile de cacao, de l'huile de palme, de l'huile de pin, de la colophane et du savon, et *Lever Brothers*, de Port-Sunlight, des savons, de la glycérine et un produit pour le nettoyage des métaux « le Monkey Brand ». Les premiers fondements de cette importante maison qui occupe actuellement plus de 2 000 ouvriers ont été jetés en 1886. Au mois de janvier 1886, MM. Lever Brothers commencèrent à fabriquer le savon Sunlight dans une petite fabrique sise à Warrington. Le 12 mai 1887, ils ouvrirent un bureau à Londres. Le 3 mars 1888, ils commencèrent la construction de l'usine et du village de Port-Sunlight. Le 7 novembre de la même année ils ouvrirent des bureaux à Montréal et à Bruxelles; le 25 janvier 1889, ils en ouvrirent un à Rotterdam et au mois de février 1889, un à Sydney. Le 25 juin 1889, ils commencèrent à fabriquer du savon Sunlight à Port-Sunlight, et le 18 novembre de cette même année l'imprimerie de Port-Sunlight fut fondée. Le 26 avril 1890, MM. Lever-Brothers ouvrirent un bureau à Toronto. Le 2 avril 1891, ils introduisirent dans le commerce la glycérine chimiquement pure de Lever, et le 28 novembre 1891 fut inaugurée la salle Gladstone (où les ouvriers de l'usine Lever peuvent dîner pour une somme variant de 0 fr. 10 à 0 fr. 20). Le 11 juin 1892, Lever Brothers furent nommés fournisseurs de savon de la Reine; le 9 avril 1894, ils vendirent les permiers échantillons du savon désinfectant Lifebuoy; le 21 juin 1894, la raison sociale de la maison devint Lever

Brothers Limited ; le 13 novembre 1894, la fabrique de Vicksburg (États-Unis) fut fondée et le 20 février 1895, l'exploitation de Port-Sunlight, fut à même de produire 160 tonnes de savon par semaine. Le 24 avril 1895, Lever Brothers fondèrent un bureau à New-York, le 2 juillet 1895 ils inaugurèrent les docks de Port-Sunlight, le 27 décembre 1895 ils commencèrent la construction du moulin à huiles de Sydney. Le 10 août 1896, ils inaugurèrent le groupe scolaire de Port-Sunlight et le 8 décembre de cette même année l'institut de jeunes filles de Port-Sunlight. Le 29 janvier 1897, l'exploitation de Port-Sunlight se trouva à même de produire 2 400 tonnes de produits par semaine, le 7 avril 1897 les travaux de construction de la fabrique d'huiles et de tourteaux de Port-Sunlight furent commencés, le 21 juillet 1897 le Pont Victoria de Port-Sunlight fut inauguré, le 31 août 1897, les travaux d'érection de la savonnerie succursale d'Olten furent commencés et le 2 novembre 1897 les nouveaux bureaux du siège social furent inaugurés.

Le 3 janvier 1898 les ateliers de reliure de Port Sunlight furent fondés. Le 6 janvier 1898 Lever Brothers firent l'acquisition des établissements de Boston, le 21 mars 1898 ils introduisirent dans le commerce les savons de toilette Sunlight et le 25 mars 1898 ils mirent en vente les tourteaux de graines de coton non décortiquées. Le 12 octobre 1898 l'usine d'Olten fut inaugurée et le 27 octobre 1898 le savon le « Swan » commença à être mis en vente. Le 1[er] janvier 1899 la Société Lever Brothers Limited fusionna avec Benjamin Brooke and C° Limited, et le 5 octobre 1899 la première édition de la revue mensuelle gratuite « Progress » fut distribuée aux ouvriers de l'usine Lever. Enfin, en janvier 1900, le savon « Lux » a été mis en vente et les bureaux du siège social de la société ont été doublés.

12° Colonies Anglaises

Canada. — *Lyman Bros*, de Toronto, exposent divers produits chimiques ; *Savage and Son*, de Montréal, du savon de toilette ; l'*American dressing Company*, de Montréal, des enduits pour harnais et pour souliers ; et la *Canada Paint Company*, de Montréal, des ocres et des couleurs diverses.

Ile Maurice. — *Léon Saint-Pern*, de Port-Louis, expose du charbon de bois et des terres colorées ; *T. Cowin* et *G. Papon*, de Port-Louis, du savon.

Birmanie. — La *Burma Oil Company*, à Rangoon, expose divers dérivés du pétrole.

Australie Occidentale. — *Burford and Sons*, de Perth, exposent du savon de ménage et des bougies, et *Klapporth Craigie et Cie*, de Perth, du savon de ménage.

13° Grèce

1° Produits chimiques divers. — *A. S. Krinos*, d'Athènes, *Nikolaïdes*, d'Athènes, *Olympios*, d'Athènes et *Zacolocostas*, d'Athènes, exposent des produits chimiques divers, la *Société générale d'Entreprises* d'Athènes, du soufre en morceaux et de la fleur de soufre de Milo, et la *Poudrerie hellénique* d'Athènes, des acides minéraux (sulfurique et nitrique), des sulfures, etc.

2° Huiles. — *Giouros*, de Zante, expose de l'huile de noyaux d'olives.

3° Savons. — *Afentoulis*, de Tinos, *Bazakis*, de Zante, *Canellopoulos*, d'Eleusis, *Jeannacopoulos* et *Papachristou*, d'Athènes, *Linardakis*, de Calamata, et *Saraïndaris*, du Pirée, exposent des savons divers.

4° Bougies et Cierges. — *Caryophyllis*, du Pirée, *Margaritis*, d'Athènes, *Delijeannis*, d'Athènes, *Stamatiou*, d'Athènes, *Triantaphyllopoulos*, de Syra et *Tsaconas*, de Salamis, exposent des cierges en cire, et la *Fabrique de bougies helléniques* « *Phebus* », d'Athènes, et *Margaritis* et *Cie*, de Corfou, des bougies en stéarine.

5° Vernis. — *Baveas*, d'Athènes, *Tselepides*, du Pirée et *Xanthakis*, d'Athènes, exposent des vernis.

6° Cirages. — *Patronicolaou*, d'Athènes, expose du cirage.

14° Guatemala

Le Guatemala ne possède qu'une seule grande fabrique de produits chimiques : la fabrique *E. Castellanos et fils*, de Guatemala, fondée en 1884. Cette maison expose d'intéressants échantillons de soufre brut d'Ixpaco, de sel marin de San José, de cendres de bois de Guatemala, de minerais de cuivre de San Juan Sacatepéquez, de plomb brut de Chiantla, de tournure de fer de Guatemala, d'argent brut de Guatemala et de Chiquimula, d'os d'animaux provenant des abattoirs de Guatemala, et d'écorces de quina de Capetillo et de Coban ; des échantillons d'acides minéraux commerciaux (sulfurique, chlorhydrique, nitrique), de sulfates (de soude, de potasse, de fer, de cuivre et de quinine), d'azotates (d'argent et de plomb), de chlorure de sodium pur, de carbonates (de potasse et de plomb), de soufre sublimé et de noir animal en grains ; des échantillons d'huile de chicalote (huile siccative pouvant remplacer l'huile de lin, d'huile de

chan (huile alimentaire), d'huile de napahuite (huile aromatique), d'huile de matazano cimarron (huile de graissage) et des huiles plus connues de sésame, d'arachide, de lin et de ricin, des échantillons de graisse de coco, de suif végétal et de cire végétale extraite du myristica sebifera.

L'Exposition du Guatemala renferme en outre divers échantillons de gommes, de résines et de baumes et notamment de résine copal de Cahabon, de résine de jiote (burseria gummifera), résine soluble à l'alcool pouvant être employée à la fabrication des vernis, de résine de thevetia mangas (substitut du copal), de résine de brea (pinus religiosa), résine fournissant à la distillation de l'essence de térébenthine, de térébenthine, de résine de guapinol (himenœa courbaril), substitut du copal, de résine de cyprès et de résine de cèdre, de gomme d'amate (ficus indica), substitut de la gutta, de gomme d'espino blanco ou gomme arabique, de baume de styrax et de baume de balsamo negro. Enfin on y remarque en outre des échantillons de caoutchouc, des échantillons de graisse de corozo (eloeis melanococca), préparés par M. René Guérin au laboratoire central de Guatemala [1] et des échantillons de diverses matières tannantes indigènes (écorce de rouron (ferolia variegata) renfermant 5 % de tannin, écorce de mangle (rhizophora mangle), renfermant 11,5 % de tannin, racine de mangle renfermant 5 % de tannin, écorce d'icaco (chrysobalanus icaco), renfermant 11 % de tannin, écorce de conacaste (enterolobium cyclocarpum) ; fruit de nacascalote ou dividivi (cœsalpina coriara), renfermant 45 % de tannin ; écorce de nogal (juglans nigra), écorce de nance (malpighia nance), écorce de chêne et noix de galle.

15° Hongrie

1° *Produits de la grande industrie chimique.* (Sels, acides, bases et engrais minéraux). — La Hongrie était, il y a une trentaine d'années, tributaire de l'Autriche pour les produits de la grande industrie chimique, et les quelques usines chimiques qu'elle possédait à cette époque s'occupaient exclusivement de la préparation de produits de consommation courante (tels que les huiles minérales raffinées, les bougies, le savon et le gaz d'éclairage). Depuis lors, plusieurs usines hongroises ont entrepris la fabrication des gros produits de l'industrie chimique et ont réussi sinon à vaincre, tout au moins à porter de sérieuses atteintes à la concurrence autrichienne.

En 1898 la valeur des importations et des exportations hongroises de produits de la grande industrie chimique ont été de :

Sels, acides et bases minérales	Exportations	Importations	Engrais	Importations	Exportations
	Couronnes	Couronnes		Couronnes	Couronnes
Soude calcinée cristalline	521911	387898	Phosphates	538500	—
Hydrate de sodium, lessives	35956	1082029	Sels d'engrais	172737	204820
Acides sulfurique, chlorhydrique, sel de Glauber	361105	444385	Scories Thomas	563802	3933
Acide nitrique	108612	57504	Os en poudre	230324	29514
Sulfate de cuivre	62228	1324800	Superphosphates	945172	141565
Produits d'alun	118474	16062	Engrais chimiques	46614	80914
Chlorate de chaux	3179	175932			
Potasse	433984	83972			

Parmi les usines hongroises exposant des produits de la grande industrie chimique, il faut mentionner : la *Société Hongroise de dégraissage de laines de Budapest* qui expose des échantillons de potasse extraite de la lessive employée au lavage de la laine ; la *Société anonyme de distillerie et de raffinerie de Györ* et *Guillaume Leipziger*, de Budapest, qui expose des échantillons de potasse ; la *Société anonyme « Hungaria »*, de Budapest, qui expose de l'acide sulfurique en bonbonnes, des phosphates, du salpêtre, du sulfate de potassium, du sulfate d'ammonium, des engrais chimiques, des pyrites, de la dolomie, de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique et des sulfates de fer, de cuivre, d'alumine, etc. ; la *Société anonyme de Zalatna*, qui expose des engrais chimiques et des pyrites ; l'*usine hongroise de sel ammoniac de Maros-Ujvar* qui expose des pierres calcaires, du sel gemme, du bicarbonate de soude, du sel ammoniac et de la soude calcinée, les *Dr Eug. et Emile Wagner*, de Budapest, qui exposent de l'acide sulfurique concentré et la *Société anonyme hongroise de Nagy Bocsko* qui expose de l'alun,

(1) Le Laboratoire Central de Guatemala a été fondé en 1894. Il comprend un service météorologique qui publie annuellement un rapport sur ses travaux, un service minier qui est chargé d'étudier la géologie du pays et de s'occuper des demandes de concessions minières, un service d'analyses et d'étude des substances présentées au laboratoire, un laboratoire d'essais des monnaies, un laboratoire scientifique pour les étudiants et un service bactériologique chargé de l'examen des matières alimentaires. Le Laboratoire Central de Guatemala publie tous les ans un rapport détaillé sur ses travaux. Son personnel se compose de M. René Guérin, chimiste en chef, de M. Georges Guéroult, chimiste en second, d'un préparateur et d'un secrétaire-bibliothécaire.

des pyrites, des acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique, nitrique), des sulfates (de soude, de zinc et de cuivre), du chlorure de chaux, du carbonate de soude et de la soude caustique, etc.

2° Produits de distillation du bois. — La *Société anonyme « Bantlin »*, de Perecsény, expose de l'esprit de bois, de l'acétone, du méthylène royal, de l'alcool méthylique, du goudron de bois, de l'huile de créosote brute, de l'acétone pure, du charbon de bois et de la chaux régénérée, et la *Société anonyme hongroise de Nagy-Bocsko*, du charbon de bois, du goudron de bois, de la poix, du méthylène, de l'acétone et des acétates (de soude, de chaux et de plomb).

La Hongrie a exporté en 1898 pour 317 228 couronnes d'acétate de chaux, pour 150 000 couronnes d'acétone et pour 250 000 couronnes d'esprit de bois et d'alcool méthylique.

3° Produits secondaires de l'industrie du gaz. — La production hongroise de produits secondaires de l'industrie du gaz ne suffit pas à la consommation, et la Hongrie a importé, notamment en 1898, pour 259 228 couronnes de goudron de houille et pour 7 170 124 couronnes de coke.

4° Bougies et Savons. — La *Fabrique hongroise de bougies et savons*, de Budapest, expose de la stéarine en pains, des bougies, de la glycérine, de l'élaïne et des savons; *Armin Herz fils*, de Budapest, de l'oléomargarine, du suif pressé et fondu, de la margarine, de l'élaïne, de l'acide stéarique, de la glycérine et des savons, et *Polgari Martin*, de Debrecsen, du savon ordinaire.

La valeur des importations et des exportations hongroises de savons et de bougies ont été en 1898 de :

	Importations	Exportations		Importations	Exportations
	Couronnes	Couronnes		Couronnes	Couronnes
Stéarine	113088	18160	Cérésine	183260	3294
Bougies	2152700	269800	Bougies en cire	122100	14030
Glycérine	496432	118825	Queues de rat et cierges	130000	9600
Savons ordinaires	928430	245028	Autres produits de cire	54600	2400
Cire naturelle	337740	1233540			

5° Cires, cirages, graisses, cambouis, matières colorantes minérales, vernis et encres. — *H. Bauer*, d'Eger, expose de la laque pour cuir; *Greschi R. Jules*, de Löcse, du vernis pour tableaux noirs scolaires et de la couleur liquide (pour écrire sur les tableaux noirs), et *Strobentz frères*, de Budapest, des laques, des vernis, des cambouis, des acides, des couleurs à émailler, des encaustiques pour parquets et des couleurs.

La valeur des importations et des exportations des principaux produits de cette section a été en 1898 de :

	Importations	Exportations		Importations	Exportations
	Couronnes	Couronnes		Couronnes	Couronnes
Cambouis	453056	33012	Huiles colorantes	261170	18860
Graisses	590019	40716	Bleu d'outremer	530240	12042
Pâtes	98700	5760	Bleu de Berlin	84890	8056
Cirages	474300	12540	Noir de fumée	49616	5600
Cire et pains à cacheter	75480	17440	Couleur à l'eau, bronze en poudre	619500	22200
Encres	239580	39030	Couleurs pour vitres et porcelaine	27400	—
Crayons et craies à dessiner	418400	100809	Solution d'indigo et couleurs bleues	189840	8232
Terres colorantes et craie	457455	123484	Extraits de matières colorantes	69792	3340
Vernis	752047	52316			

6° Industrie du pétrole, des huiles a graisser, de la benzine, de la gazoline, etc. — *Jean Biehn*, de Budapest, expose des échantillons de produits dérivés des goudrons de bitumes; la *Société privée des chemins de fer hongrois et autrichiens*, de Budapest, des échantillons de produits dérivés du raffinage du pétrole; la *Société anonyme pour l'industrie hongroise du pétrole*, de Budapest, des huiles minérales brutes et raffinées; la Société anonyme ci-devant *Alphonse Berg et fils*, de Budapest, la *Société anonyme de Bihar Szilagy* et la *Société anonyme de raffineries de pétrole*, de Budapest, des huiles minérales diverses.

La valeur des importations et des exportations des produits de cette section a été en 1898 de :

	Importations	Exportations		Importations	Exportations
	Couronnes	Couronnes		Couronnes	Couronnes
Pétrole brut	7436233	—	Huiles à graisser	3230290	1234817
Pétrole raffiné	6255101	4091615	Huiles bleues et vertes	117060	15198
Benzine gazoline	210542	206996			

7° Colle et gélatine. — *Leiner frères*, d'Ujpest, *Leiner Philippe et fils*, d'Ujpest et l'*Erster Spodium und Leimfabrik Actiengesellschaft*, de Budapest [1], exposent de la gélatine, de la graisse d'os, du phosphate de chaux précipité et des superphosphates. La Hongrie a exporté en 1898 pour 1 132 570 couronnes de colle et pour 136 928 couronnes de noir animal, et importé pour 679 965 couronnes de colle, pour 100 000 couronnes de gélatine et pour 54 764 couronnes de noir animal.

8° Explosifs. — La *Société anonyme de Dynamite Nobel* expose une collection de matières premières et de produits de la fabrication des explosifs.

9° Produits chimiques purs. — *J. Meidinger et fils*, de Lajta Ujfalu, expose de l'acide tartrique cristallisé.

16° Croatie, Slavonie

Le *Musée des Arts et Métiers*, de Zagreb, et *Zupanek*, de Zagreb, exposent des produits chimiques divers.

17° Italie

1° Produits chimiques divers. — *Cesare Pegna et Figli* exposent des tubes d'acide carbonique liquide. Cette maison a pris la suite d'une autre maison qui avait essayé, mais sans succès, d'utiliser l'acide carbonique naturel qui se dégage du sol aux environs de Pergine (Toscane) à la préparation du carbonate de plomb. A la suite d'une longue série d'essais, M. Pegna réussit là où son prédécesseur avait échoué et trouva le moyen de préparer du carbonate de plomb chimiquement pur. Il acheta alors une autre source de gaz à 500 mètres de la première. Néanmoins la concurrence des fabriques gênoises mit bientôt la maison Pegna dans une situation des plus critiques et elle allait être forcée de fermer lorsqu'elle eut l'idée en 1894 de liquéfier son acide carbonique et de le vendre comme tel aux fabricants de bière et d'eaux gazeuses. L'idée eut du succès et en 1896 la maison Pegna fabriquait déjà 300 kilos d'acide carbonique liquide par jour. Actuellement elle en fabrique journellement 1200 kilogs. Elle fabrique en outre des bicarbonates (de soude et de potasse) chimiquement purs ; *Carlo Erba* (Milan) expose de magnifiques échantillons de potasse, de mannite cristallisée, de sulfate de fer cristallisé, de sulfate de manganèse, de lactates et d'acide lactique, de sels de mercure, d'acide butyrique et de sel de tartre. Cette maison a été fondée par M. Charles Erba. En 1835 celui-ci prit la direction de la pharmacie de Brera. Deux ans plus tard en 1837 il adjoignit à sa pharmacie une petite usine et commença avec l'aide de cinq ouvriers à préparer les sels de mercure et de fer. Puis, en 1850 il entreprit la fabrication des extraits (de l'extrait de tamarin notamment) et en 1860 celle des capsules de tannin et de pepsine. En 1866 il construisit un laboratoire, rue Solferino, à Milan, en 1871 il en construisit un autre rue Marsala, et en 1880 un troisième rue Barazante. M. Charles Erba mourut en 1888. Son frère M. Louis Erba recueillit sa succession. De 1888 à 1890 il construisit à Dergano, près Milan un nouveau laboratoire en remplacement de celui de Barazante qui était mal installé. Ce nouvel établissement qui occupe une superficie de 23 000 m. q. a pu être mis en exploitation en 1890. Les établissements Erba occupent actuellement 5 chimistes, 10 contremaîtres, 8 chefs de bureau et 1000 ouvriers des deux sexes. Ils ont reçu une médaille d'or à l'Exposition de 1900.

Sclopis et Cᵉ exposent des pyrites et des acides minéraux ; *Florio*, *Mantegna*, de Palerme, *Matthieu Verderame et fils*, à Licata (Sicile), *A. Walter et Cie*, à Naples et les *Mines de soufre Trezza*, de Bologne, du soufre sous différentes formes ; *Adragna*, *Ali*, *Ali Staïti* et *Sieri*, de Trapani, du sel ; la *Société Anonyme des carbonates de chaux*, de Turin, du carbonate de chaux ; *Hugues Alvisi*, de Rome, de l'alun ; *Mortellaro*, de Syracuse, du nitrate de calcium ; *Celestri*, de Riesi, de la soude ; *Colotta et Gigli* (Brenzone), du carbonate de magnésie et divers sels magnésiens ; *A. Candiani et Cie* (Bovisa), du sublimé, de l'alun et des sulfates (de fer, de bismuth et de mercure) ; *Cavezzalli*, de Salsomaggiore, de l'iode électrolytique ; la *Société Italienne pour la fabrication du carbure de calcium*, de Rome, et la *Société Piémontaise de fabrication du carbure de calcium*, du carbure de calcium ; *Craveri et Cie*, de Turin, des cyanures ; la *Distillerie agricole de Tortone*, *Mme Thérèse Favretto*, de Ponte di Brenta, *Maluta*, de Padoue, *Nascio*, de Messine, *Romano*, de Messine, et la *Société Anonyme* l'*Appula*, à Barletta, de la crême de tartre ; *Bosco et Cie*, de Palerme, *Buscemi*, de Palerme, *Leone et Cie*, de Palerme et *Nascio*, de Messine, de l'acide citrique ; l'*Institut Aldini Valeriani*, de Bologne, du camphre, de l'acide crotonique, de l'acide caprique, de l'alcool allylique, de l'alcool butylique, de la pyrocatéchine ; *Dufour frères*, de Gênes, *Louis d'Emilio*, de Naples, *Mussone*, de Turin et *Parenti*, de Sienne, des produits chimiques divers, et *Colella*, de Naples, de l'albumine.

2° Colle et gélatine. — *Allessandro* frères, de Palerme, les *Fabriques Turinoise de colle et*

---

(1) Cette usine, fondée en 1868 est actuellement la plus importante usine hongroise de colle gélatine. Elle occupe 300 ouvriers.

d'engrais, Silve Fino et Cie, de Turin et *Sessa Cantei et Cie,* de Milan, exposent des colles, des gélatines, de la poudre d'os, de la graisse d'os, etc.

3° Cirages. — *Rossi et Cie,* de Milan, *Rossi Pierre,* de Florence, et *Seglié et Scavèro,* de Turin exposent des cirages pour chaussures.

4° Vernis. — *Albesiano,* de Turin, *Audizio,* de Turin, *Pozzi,* de Rome, *Rœmer,* de Florence et *Rossi et Cie,* de Milan exposent des vernis divers.

5° Encres. — *Lorilleux et Cie* (Milan) expose des encres d'imprimerie. Cette maison est la succursale de la maison Lorilleux et Cie, de Paris.

6° Graisses pour machines. — Les maisons *E. Foltzer,* de Meina, et *E. Reinach,* de Milan, exposent des graisses et des huiles pour machines. La maison E. Reinach a été fondée en 1882. Elle occupe 20 ouvriers et produit annuellement 1 200 000 kilos de produits lubréfiants; (dont les principaux sont les huiles et les graisses lubréfiantes diverses, les graisses antirouilles pour armes, les graisses pour voiture, les graisses neutres pour câbles et la biviscoline).

7° Huiles, Bougies et Savons. — *François,* de Monopoli, expose de l'huile d'olive; *Berselli,* de Milan, des chandelles, des bougies, des cierges et des savons; *Lanza frères,* de Turin, *Martini,* de Padoue, *Parisi frères,* de Rome, et *Randazzo,* de Palerme, des chandelles, des bougies et des cierges; *Manfredi,* de Crémone, des torches; *Amoretti,* d'Oneglia, *Félix Genevois et fils,* de Naples, *Conti,* de Livorno, *Mazzuranaoss et Angeli,* de Bari, et *Rognone,* de Turin, des savons divers; et enfin la *Société des huileries et savonneries méridionales de Marseille,* des savons et des huiles. Cette dernière Société a été fondée en 1868 par M. Henri Gazagne. Celui-ci eut l'idée de procéder sur place à l'extraction de l'huile contenue dans les grignons d'huile d'olive. Il fonda à Bari (Italie) une fabrique pour l'extraction de l'huile laissée dans les grignons par les moulins fabriquant les huiles d'olive comestibles et lampantes. Il fabriqua au début 400 tonnes d'huiles par an. Ayant dans la suite doublé son matériel il se vit encombré d'une masse de résidus de grignons dont la moitié seulement était nécessaire au chauffage de son usine. Il essaya d'en faire des briquettes, mais, n'y réussissant pas, il construisit une série de fours à chaux pour le chauffage desquels il put utiliser l'excédent de ses grignons. Il en vendit également pour le chauffage des usines. Vers 1880 il augmenta encore son matériel, porta sa production d'huile à 2 millions de kilos par an et fonda une savonnerie à côté de son usine. En 1882 il fonda à Utrera (Andalousie) une usine succursale. Actuellement son usine de Bari produit annuellement 4 millions de kilos d'huile et occupe 500 employés et ouvriers. Quant à son usine d'Utrera elle occupe 350 ouvriers et produit annuellement 2 millions de kilos d'huile. La maison Henri Gazagne a reçu de nombreuses récompenses aux expositions, et notamment une médaille d'or et un grand prix à celle de 1900.

18° Japon

Narumiya d'Osaka expose de la fleur de soufre; Irimajiri, de Koti, de la *chaux*; la Société centrale de fabrication de ciments d'Osaka, Shimada, de Koti, et les Sociétés de fabrication de ciment d'Aïti, d'Asano et de Kiûshiû, du *ciment dit de « Portland »*; Aoki et Cie, de Nagoya, des noix de galles; Inagaki, de Toyama, Itikawa, de Nagoya, et les Sociétés de fabrication d'huile de colza, de Mishima et de Settsu, de l'huile de colza brute et raffinée; Ikénaga, d'Osaka, Morii, de Tokushima-Ken, Ohta d'Hakata, Ohwada, de Tsuruga, Okuda, d'Ohgaki, des huiles de colza et de coton; Ouyéda, de Kumamoto, de l'huile de camélia; Ohta, d'Hakata, de l'huile de lin; Abé, Kikuti et Kiyosuyé, d'Ohita-Ken, Haga, Ino-ouyé, Okazaki et Ouranaka, de Yehimé-Ken, Houda et Wakamatsu de Yeminé-Ken, Inumari de Saga-Ken, Ishikawa, Matsu-Oura et Myaké, de Miyazaki-Ken, Kuwano et Ohkura, d'Ohita-Ken, Meno, Nakagawa, Noguti, Outida, Suyématsu, Tanaka, Yayoshi, Yésaki et Yoshiwara, de Fukuoka-Ken, Tsukushi, d'Osaka, Yashigé, de Shimané-Ken, la Kitagumi Ikeda kawati Gomei Kwaisha, de Kobé, et la Société de fabrication de cire de Higo, à Kumamoto-Ken, de la cire végétale; Abé, d'Osaka, des couleurs à l'huile, et Fukuo, de Takaoka, Hasegawa, de Fukushima-Ken, Matsuo, d'Aomori-Ken, Okamoto, de Kioto, Isutsu, Narugami, Kahei Saito et Rihéi-Saïto, d'Osaka, et l'Association des marchands et producteurs de laques de Fukui-Kén, des laques diverses.

19° Libéria

L'*India Rubber and Contract Corporation,* de Monrovia, expose des échantillons de caoutchouc; *Henri Heiman,* de Londres, de l'huile de palme, et *Sinauer de Stein,* de Londres, de l'huile de palme et de l'huile de piassava.

20° Mexique

Allain Lenoir y Compania, de Saltillo, expose de l'essence de térébenthine et de la colophane. — Cette maison fabrique annuellement 600 000 kilogrammes d'essence de térébentine et occupe 250 ouvriers.

La maison « *Ruperto Jaspeado* », de Texcoco, expose de l'essence de Pérou et de l'oléorésine. Cette maison, qui est actuellement une des plus importantes du Mexique, a pris naissance dans

une pharmacie. Elle s'occupe de la fabrication de l'huile d'olive et de diverses essences ; d'agriculture, d'apiculture et de sériciculture. C'est à M. Ruperto Jaspeado que l'on doit la découverte en 1891 du « blé providentiel » (« trigo providencial ») dont le rendement surpasse de beaucoup celui des céréales connues jusqu'à présent.

Gil Manuel Robles, de Guadalajara, expose de l'huile de ricin, du savon ordinaire et du vernis à l'huile de lin. — Cette maison a été fondée en 1892 par M. Gil Manuel Robles. Resté seul propriétaire jusqu'en avril 1899, il s'est associé à cette époque avec M. Frédéric Künhardt, et a formé avec lui une société en nom collectif au capital de 83 237 piastres pour une durée de dix années. Cette société s'occupe spécialement de la fabrication des huiles végétales, des savons de ménage, des savons de toilette et de divers articles de parfumerie (essence de violette artificielle, éthers aromatiques, etc,). — Elle fabrique journellement 500 kilogs de savon.

La « *Compania Industrial jabonera de la Laguna* » (« Gomez Palacio ») expose du savon à l'huile de coton. Cette société, au capital de 3 000 000 de piastres, a été fondée le 1er septembre 1900 par fusion de « La Esperanza », de la « Alianza » et de la « Estrella del Norte ». — La plus ancienne de ces maisons, la « Estrella del Norte », a été fondée en 1880 à Saltillo par M. Eduardo Laroche. A cette époque les seuls savons fabriqués au Mexique étaient les savons d'axonge et de suif et les savons résineux. Leur qualité était bonne, mais leur prix de revient extrêmement élevé. M. Eduardo Laroche songea à substituer l'huile de coton aux graisses employées jusqu'alors dans cette fabrication. A la suite d'une étude approfondie de la question, il arriva dès 1881 à fabriquer 100 000 kilogrammes, par an, d'un savon de qualité passable. En 1886 il substitua le chauffage à la vapeur au chauffage à feu nu employé jusqu'alors, et porta sa production à 800 000 kilogrammes de savon par an. En 1893 sa maison fut transformée en société anonyme et des moulins à huile furent construits. A cette époque deux sociétés concurrentes se fondèrent : la « Esperanza » et la « Alianza ». Après avoir fait pendant quelques années une redoutable concurrence à la « Estrella del Norte » ces deux sociétés s associèrent à cette dernière en septembre 1900 sous la raison sociale « Compania Industrial jabonera de la Laguna ». Cette nouvelle société fabrique actuellement vingt millions de kilogrammes de savon par an.

21° Norwège

Quatre fabriques norwégiennes exposent des produits chimiques. Ce sont : *Engelsklön*, de Christiania, qui expose de l'engrais pour fleurs ; *Farstadt*, de Kristiansund, qui expose de la stéarine, et les fabriques *Meraker Brug*, de Meraker et l'*Aktieselskabet Hafslund* (1), qui exposent du carbure de calcium. Grâce aux nombreuses chutes d'eau que possède la Norwège, la fabrication de ce dernier produit est en pleine voie de prospérité et paraît avoir un très grand avenir dans ce pays.

22° Pays-Bas

1° Produits chimiques minéraux. — La *Maatschapij voor Zwavelzuurbereiding vorheen T. Ketjen et C°*, d'Amsterdam, expose de l'acide et de l'anhydride sulfurique. Cette maison consomme journellement 50 tonnes de pyrites. Elle occupe dans ses deux usines d'Uithoorn s/l'Amsel et d'Amsterdam cinquante ouvriers environ. La *Société pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque*, d'Amsterdam, expose du sulfate d'ammoniaque.

2° Bougies. — Les Pays-Bas ne possèdent que trois fabriques de bougies ; mais leur activité est telle que leurs exportations surpassent de dix millions l'importation en Hollande des bougies étrangères. Elles consomment annuellement vingt mille tonnes de graisses et produisent dans le même temps 1 600 tonnes de glycérine et 16 000 tonnes d'oléine. Les raisons sociales de ces trois fabriques sont : « *Manufacture de bougies*, d'Amsterdam », *Stearine Kaarsenfabrik Gouda* et *Stearin Kaarsenfabrik* « *Apollo* » (Schiedam). Cette dernière usine a été fondée en 1869. Elle occupe 600 ouvriers et produit annuellement pour 6 millions de francs de produits manufacturés. Elle a reçu des récompenses dans diverses expositions et a obtenu notamment un grand prix à l'exposition de 1900. Elle expose des bougies stéariques, de la stéarine, de l'oléine et de la glycérine.

3° Savons. — *Jan Dekker*, de Wormeser, expose des savons de ménage et des savons industriels en pains et en poudre.

4° Gélatine. — La *Fabrique de colle et gélatine*, de Delft, expose des colles, de la poudre d'os verts, de la poudre d'os dégélatinés et de la graisse d'os à la benzine.

5° Encres et vernis. — *Lorilleux et Cie*, à Bennekom (succursale de la maison Lorilleux et Cie de Paris) exposent des encres noires et de couleurs litho et typographiques, des vernis, des pâtes, des couleurs sèches et des huiles.

(1) Cette usine, fondée en 1899, utilise une chute du Glommen d'une force de 25000 chevaux. Elle fabrique anuellement de 4 à 5 000 tonnes de carbure et occupe 20 employés et 200 ouvriers. Elle a des attaches avec l'Elektricitäts Aktiengesellschaft vorm. Schuckert et Cie, à Nuremberg.

23° Pérou

Icaza Cayetano, de Mina San Cayetano, expose du soufre en poudre et du soufre fondu ; *Adrian*, d'Arequipa, de l'acide borique ; *Ramirez et Blacker*, de Lima, du savon d'huile de coton ; *Bresciani*, de Lima et la *Fabrique de savons et bougies de Guadalupe Limited*, à Lima, des bougies, et la *Compagnie d'exploitation du sang des abattoirs de Lima*, de la fibrine.

24° Portugal

Cruz et Sobrinho, de Lisbonne, exposent du soufre raffiné ; *Aguiar*, de S.Thomé, *Araujo*, de Sacavem, *Azevedo*, de Setubal, *V. Bastos et filhos*, de Mossamedes-Angola, *Carvalho*, de Porto, *Dantas et Leiro*, de Novo-Redondo, *Herlitz fils et Cie*, de Setubal, *O. Herold et C°*, de Lisbonne, *Menezes*, de Cellas, *Oliveira*, à l'Ile du sel, *Penteado*, de Faro, *Reynolds*, de Lisbonne, *Samora Correa*, de Benavente, *Santos*, d'Alcacer, *Serra et Faria*, à l'Ile de Maio, *Silva*, à Faro, *Vera Cruz*, à l'Ile du Sel, la *Société Torlades*, de Lisbonne, la *Companhia das Lezirias do Teja et Sado*, de Lisbonne et la *Commission Provinciale du Cap Vert*, du sel marin ; *Figueiredo et Sobrinho*, d'Alcanhöes et *La Porte et Cie*, de Lisbonne, de la céruse ; *Coutinho*, de Sever de Vouga, de la lie de vin ; la *Companhia Uniã Fãbril*, de Lisbonne et *Tavares filhos*, de Macao, des bougies ; *Bello et Freitas*, d'Angra dos Reis, la *Compagnie des huileries et savonneries de Mozambique*, la *Companhio União Fãbrik*, de Lisbonne et *Nunes*, de Pardelhas-Estarreja, des savons divers ; *Cotrim*, de Lisbonne et *Lobo et filhos*, de Lisbonne, des cirages ; *Pereira*, de Cassanheira de Pera, une matière minérale pour graissage ; *Silva*, de Marinha-Grande, des résines et des goudrons ; *Roldao*, de Lisbonne, de la colle ; *Adao*, de Lisbonne, *Almeida*, de Coimbra, *Bastos et Cie*, de Lisbonne, *Canas*, de Caminha, *Cardoso*, de Porto, *Costa et Cie*, de Lisbonne, *Cunha*, de Lisbonne, *Fonseca*, de Lisbonne, *Laverre*, de Marinha-Grande, *Pinto*, de Lisbonne, *Ribeiro da Costa et Cie*, de Lisbonne, *Silva*, de Lisbonne et la *Sociedade de Exploracão dos phosphatos*, de Portugal, des produits chimiques divers.

25° Roumanie

Les traités de commerce et la loi « pour l'encouragement de l'industrie » ont permis à l'industrie chimique roumaine de prendre,dès ces dernières années,une grande extension. Elle fabrique actuellement la majeure partie des produits chimiques et s'occupe tout spécialement de l'extraction du sel gemme, du pétrole, de la farine et de l'alcool.

1° *Sel gemme.* — L'Etat roumain possède le monopole du sel. Il exploite 4 mines : « Doftana » et « Slanic » dans le district de Prahova ; « Tirgou-Ocna » dans le district de Bacau, et « Ocnélé-Mari » dans le district deValtchéa. La production de ces quatre mines a été en 1895-1896 de 182 223 080 kilogrammes ainsi répartis : « Doftana, 24 572 564 kilogrammes ; Slanic, 40 667 956 kilogrammes ; Tirgou-Ocna, 16 333 094 ; Ocnélé-Mari, 12 537 926 kilogrammes. Sur ces 182 223 080 kilogrammes, 59 000 000 kilogrammes ont été employés pour la consommation intérieure du pays et 31 000 000 kilogrammes ont été exportés. La pureté de ce sel est très grande. Il renferme en moyenne 2 % de chlorure de potassium et 98 % de chlorure de sodium.

2° *Pétrole.* — La Roumanie possède actuellement 632 puits d'extraction de pétrole, situés dans les districts de Bacau, de Bouzéo, de Dambovitza et de Prahova. Dans son intéressante revue des produits exposés par la Roumanie à l'Exposition Universelle de 1900, M. le docteur Bernard Lendway (1) nous donne quelques détails sur la composition et les propriétés du pétrole roumain. « Les propriétés et la composition de ce pétrole varient, dit-il, avec la profon- « deur à laquelle il a été extrait. Retiré d'un puits d'une profondeur variant entre 200 et 300 mètres, « il est fluide, de densité 0,6 à 0,7 et renferme des hydrocarbures volatils (méthane, éthane, etc.) « A une profondeur moindre, la fluidité du produit extrait diminue considérablement, sa densité « augmente et devient égale à 0,9, les hydrocarbures gazeux disparaissent de sa composition et « les hydrocarbures oxygénés y entrent. Les pétroles fossiles roumains renferment toujours de « l'azote combiné sous forme de pyrazol et du soufre combiné sous forme de thiocarbazol. Ils sont « très riches en paraffine formée principalement de céryle. Ils renferment en outre, à côté des « carbures gras (pentane, hexane, dodécane), de 2 à 3 % de benzol.

« Par distillation ils fournissent des éthers de pétrole pouvant servir à l'éclairage et pour les « moteurs à gaz ; des benzines légères et lourdes, des huiles lampantes et inflammables de 21° « à 36° C., des huiles lourdes dites lubréfiantes. des paraffines (céryle) fusibles à 62° C. et des « résidus goudronneux solides pouvant servir comme combustible.

(1) Docteur Bernad Lendway. — *Guide explicatif des objets exposés dans la vitrine B.* (Imprimerie Carol Göbl (Bucarest) 1900).

« Lorsque les pétroles fossiles apparaissent spontanément à la surface du sol, ils se présentent « en général, sous forme de masses solides qui ont reçu le nom d'asphalte. L'asphalte roumain « fond à 130°-135° C. et se solidifie à 127° C. Il est formé par suite de l'évaporation des hydro-« carbures volatils contenus dans les pétroles bruts et par action de l'oxygène de l'air sur les « hydrocarbures restants. »

3° *Farine et dérivés.* — L'extraction de la farine, et tout particulièrement de la farine de maïs, est pratiquée par 98 moulins occupant 2 076 ouvriers. « Pour être propre à l'alimentation et « susceptible d'être conservée, cette farine, nous dit le docteur Bernard Lendway (1) a besoin « d'être dégraissée. Aux Etats-Unis la meunerie s'efforce d'atteindre ce résultat par voie méca-« nique. L'industrie roumaine, au contraire, a cherché jusqu'à présent à dégraisser le grain de maïs « par la benzine, Ce traitement conduit à de très bons résultats. La farine dégraissée est parfaite-« ment conservable et renferme de 40 à 70 % d'amidon, de 7 à 12 % de gluten et 0,605 à 4,7 % « de corps gras. Quant au principe gras dissous par la benzine, il renferme de l'acide oléique, « de la palmitine et de la stéarine, et peut, après élimination de la benzine par distillation, « servir à la préparation des savons et des vernis. »

4° *Alcool.* — Les distilleries roumaines utilisent annuellement 47 675 700 kilogrammes de maïs, 19 805 400 kilogrammes de grains divers, 2 500 000 kilogrammes de seigle et 1 000 000 de kilogrammes de mélasse et produisent 200 000 hectolitres d'alcool.

Badad Jacob, de Galatz, expose des bougies et des cierges ; *Stestorof frères*, de Tulcea, des bougies ; *Pascolesco*, de Ploesti, des cierges ; *F. Mœsner et Morsing*, de Galatz, *Nicolaevici*, de Braila et les fabriques *Stella*, de Bucarest, des bougies et des savons ; *Strich*, de Piatra et *Roshca*, de Rim Sarat. des savons ; *Fonesco Sotir*, de Braila, des savons, des bougies et des cirages ; *Resu*, de Galatz, des cirages ; *Max Fischer et Cie*, de Galatz, des engrais, des cirages, des onguents et des produits chimiques divers ; *Steinberg*, de Mihaileni, des engrais, des graisses et des colles ; *Munzer Paul*, de Bucarest, des vernis ; *Assan*, de Bucarest (2), des couleurs, des vernis et des huiles végétales et *Haimovici*, de Botoshani, des produits chimiques divers.

26° Russie

1° Produits chimiques minéraux. — Les *Fabriques de produits chimiques de Tentelewa* (St-Pétersbourg), exposent des acides minéraux et notamment de l'acide fluorhydrique, de l'anhydride sulfurique, des sels divers (de soude, d'ammoniaque, de potasse, de zinc, d'aluminium, de fer et de cuivre), des superphosphates, des sels des métaux du groupe du platine, des couleurs de fer, de l'éther et du tannin. Cette maison a été fondée le 1er octobre 1875. Elle fabrique annuellement 24 570 000 kilogrammes d'acide sulfurique brut, 1 000 000 de kilogrammes d'anhydride sulfurique à 100 %, 2 000 000 de kilogrammes d'acide sulfurique fumant, 5 000 000 de kilogrammes d'acide chlorhydrique, 3 400 000 kilogrammes de sulfate de soude, 1 200 000 kilogrammes d'acide nitrique fumant à 49°Bé, 800 000 kilogrammes de chlorure de zinc, 5 000 000 de kilogrammes de sulfate d'aluminium et 1 600 000 kilogrammes d'alun. Elle fabrique en outre les ustensiles en platine nécessaires à la concentration de l'acide sulfurique et aux divers usages des laboratoires. Son personnel, qui se composait en 1875 de 2 chimistes et de 17 ouvriers, comprend actuellement 10 chimistes, 1 ingénieur et 700 ouvriers. — La *Société de Lowitch* (Varsovie), expose des acides, des sels divers, des superphosphates, des engrais complets et du minium de fer. Cette Société au capital de 1 000 000 de roubles, a été fondée en 1895. Elle produit annuellement 4 500 tonnes d'acide sulfurique, 600 tonnes d'acide nitrique, 3 500 tonnes d'acide muriatique, 2 700 tonnes de sulfate de soude, 2 000 tonnes de sulfate de zinc, 700 tonnes de sulfate de cuivre, 600 tonnes de minium de fer (Fe^2O^3) et 25 000 tonnes de superphosphates (pour la fabrication desquels elle utilise 20 000 tonnes de coprolithes par an. Elle occupe 40 employés et 300 ouvriers. *Lubimoff, Solvay et Cie*, de Moscou, exposent du carbonate et du bicarbonate de soude, de la soude caustique et de l'ammoniaque. Comme nous l'avons dit plus haut, cette maison a été fondée en 1880,

---

(1) Docteur Bernad Lendway. — *Guide explicatif des objets exposés dans la vitrine B.* (Imprimerie Carol Göbl (Bucarest), 1900).

(2) La fabrique d'huiles végétales et de laques Georges Assan a été fondée en 1853, par Georges Assan. Georges Assan eut à lutter contre toutes les difficultés que lui créèrent le mauvais état des voies de communication, le manque d'instruction du personnel technique et l'administration locale. Il s'usa à la tâche et mourut à l'âge de 45 ans. Sa femme prit alors la direction de l'entreprise. Puis, en 1884, elle la confia à ses deux fils qui venaient d'achever leurs études. Sous cette nouvelle direction l'installation de l'usine fut entièrement transformée, et l'extraction de l'huile s'y fit désormais à l'aide d'un nouveau système de presses d'extraction à la benzine susceptible de produire annuellement 1 200 000 kilogrammes d'huile et 2 400 000 kilogrammes de tourteaux. En 1893, les fils Assan jetèrent les premiers fondements de leur fabrique de laques. Cette fabrique est arrivée, grâce à l'excellente qualité de ses produits, à triompher de la concurrence étrangère.

en association avec la maison Solvay et Cie, Bruxelles. Elle possède trois usines à Beresniki, à Lissichansk et à Barnaoul.

Okhotnikoff, de Saint-Pétersbourg, expose du soufre ; *A. Palmberg*, de Koivuniemi, du noir de fumée ; *Perekisloff*, de Jourki, du carbonate de potasse ; *Ouchkoff*, de Moscou, du chlorure de chaux, de la soude caustique, des chromates de potasse et de soude, des sulfates d'alumine et de cuivre et du cuivre en lingots ; Mme *A. J. Neverova*, du cyanure de potassium ; *Iakovleff*, de Batoum, de l'oxyde de fer, du minium de fer et du sulfate de baryte et *Hamakoski*, de Sordavala, du carbure de calcium.

2° Couleurs minérales. — *Broemmé frères*, de Saint-Pétersbourg (maison fondée en 1886), exposent du blanc de lithopone (mélange de 75 % de sulfate de baryte et de 25 % de sulfure de zinc) ; *Ossovetsky*, de Moscou, des couleurs minérales et des vernis. Cette maison fut fondée en 1875 par MM. J. S. Ossovetzki et H. Ch. Meyer. Elle fabriquait au début des couleurs minérales et un désincrustant pour chaudières : le « glycérinate » qui valut à ses fabricants une médaille de bronze à l'Exposition de Bruxelles de 1876. Dans la suite la demande en glycérinate ayant diminué par suite de l'adoption par les compagnies de chemins de fer des procédés chimiques de purification des eaux, la maison Ossovetzki et Cie se consacra exclusivement à la fabrication des couleurs minérales, de l'huile de lin cuite et des vernis. En 1879, MM. Ossovetzki et Meyer firent l'acquisition d'un immeuble sis au centre de Moscou et y transférèrent leur usine, qu'ils avaient eue jusque-là dans un local loué aux portes de Moscou. Puis en 1882 ils portèrent le capital social à 250 000 roubles. En 1890 ils fondèrent une usine succursale aux environs de Moscou, et en 1893 ils transformèrent la société Ossovetsky primitive en une société par actions : la « Société des usines chimiques et de couleurs de J. S. Ossovetsky » au capital social de 550 000 roubles. Dans le but de centraliser l'entreprise la nouvelle société acheta à la fin de l'année 1898 l'usine de la Société anonyme française la « Margarine » et y transféra l'ensemble de ses fabrications. Actuellement le chiffre d'affaire de la société dépasse 600 000 roubles par an, Elle occupe 80 ouvriers et une trentaine d'employés ; *C. Leverkus et fils*, de Riga, exposent des outremers bleus, verts, violets et rouges ; *Wegué*, de Kinovic, de l'outremer, et *Oloviannichnikoff*, de Iaroslaw, du blanc de céruse ; *A. Iakowleff* (Batoum), expose du minium de fer. Cette maison a été fondée en 1899. Elle possède de vastes gisements miniers et produit annuellement 50 000 kilogrammes de minium de fer, 1 000 000 de kilogrammes d'ocre jaune et 1 000 000 kilogrammes de baryte lourde en poudre.

3° Goudrons et dérivés.— *Bajanoff et Lipinsky*, de Sysran, exposent du goudron de naphte, et *Ieywine*, de Jawno, de l'acide acétique. Cette maison a été fondée en 1882 et a été dirigée au début par des ingénieurs. En butte à toutes les difficultés que l'on rencontre dans un pays non encore industriel, la nouvelle usine eut beaucoup de peine à se maintenir, et jusqu'en 1890, date à laquelle M. Charles Ieywine en prit la direction, les comptes annuels de l'usine se soldèrent régulièrement par un déficit. Grâce à son énergie M. Charles Ieywine arriva à remettre l'affaire à flot et réussit à faire des bénéfices raisonnables dans sa fabrication, quoique le prix des bois ait décuplé et que le prix des produits manufacturés en dérivant ait baissé de moitié. Il agrandit son usine et perfectionna ses procédés de fabrication. En 1897 il obtint une médaille d'argent à l'Exposition de Kiew. Il occupe actuellement 400 ouvriers. *Lubiensky*, d'Adelina, expose de l'alcool méthylique, de l'acétate de calcium, de la résine, du charbon, des acétates et des oxalates divers ; *Reydel E. I.*, de l'acide tartrique, la *Société russe pour la fabrication de produits chimiques*, de Saint-Pétersbourg, divers produits dérivés du goudron de houille, et l'*usine de carbonisation de bois*, de Viatka, divers produits de carbonisation du bois et de l'huile de pin, de bouleau, de sapin et du genièvre.

4° Dérivés du naphte. — *A. M. Shukoff*, de Saint-Pétersbourg, expose de la kérosine, de la vaseline, du goudron de pétrole, de l'asphalte de pétrole, de la paraffine, de l'huile de broche, de l'huile de machine et de l'huile de cylindres « emboline », etc. Cette maison a été fondée en 1845. Elle est dirigée actuellement par les deux fils et les deux petits-fils de M. A. Shukoff, par 4 directeurs techniques, par 4 ingénieurs mécaniciens et 7 chimistes. Elle occupe 800 ouvriers et 50 employés de bureau. La valeur annuelle de sa production est de 15 millions de francs. Elle s'occupe de la fabrication des huiles, des savons et des bougies et de la distillation du pétrole. La distillerie de pétrole A. M. Shukoff occupe 100 ouvriers. Elle a distillé en 1898 12 000 tonnes de pétrole brut. — La *Société anonyme Nobel frères*, de Saint-Pétersbourg, expose de l'huile de naphte, de la vaseline, de la paraffine, des huiles de graissage, etc. Cette maison a été fondée en 1879. Elle possède dans la presqu'île d'Apschéron 340 puits de pétrole qui produisent annuellement de 500 000 à 1 525 000 tonnes de naphte. Le naphte extrait est conduit par des tuyaux aux puits collecteurs et de là aux usines de la société situées aux environs de Bakou à 12 kilomètres des puits. Ces usines comprennent 7 fabriques entièrement autonomes : une raffinerie de pétrole, une fabrique d'huiles de graissage, une fabrique de benzine, une fabrique d'acide sulfurique, une usine de régénération des résidus alcalins, une usine de régénération des résidus acides et une usine mécanique. La plus importante d'entre elles est la raffinerie de pétrole. Elle a distillé

en 1899 1 311 500 tonnes de naphte et produit 377 100 tonnes de pétrole. La fabrique d'huile de graissage utilise le tiers de la production des résidus de la raffinerie de pétrole. Elle a produit en 1899 59 379 tonnes d'huile lampante, 15 354 tonnes d'huile de graissage pour broches, 49 894 tonnes d'huile de graissage pour machines et 4 356 tonnes d'huile de graissage pour cylindres ; soit au total : 129 000 tonnes d'huile de graissage. En raison de l'extrême inflammabilité de la benzine, la fabrique de benzine est située à une très grande distance des autres fabriques de la société. On y a produit en 1899 3 279 tonnes de benzine purifiée. Quant à l'usine d'acide sulfurique, elle a produit cette même année 6 557 tonnes d'acide. La société possède des dépôts dans 105 villes de Russie. Elle possède en outre deux succursales à l'étranger : la Deutsch Russische Naphta Import Gesellschaft et l'Œsterreichische Naphta Import Gesellschaft. Elle a reçu de nombreuses récompenses aux expositions.

5° Cellulose et dérivés. — *D. G. Bouryline*, d'Ivanovo-Vosnessensk, expose des déchets de coton et de lin blanchis et dégraissés, destinés à la fabrication de la pyroxyline, et *Waldhoff*, de Pernov, divers spécimens de cellulose, de produits secondaires de sa fabrication et de nitrocellulose.

6° Corps gras et dérivés. — *Kamtchakoff*, de Perm, expose du savon jaune et du savon bleu marbré ; *Krestovnikoff*, de Moscou, de la stéarine, de la glycérine, des savons et des bougies ; *Lachine*, de Koursk, du savon marbré bleu et rose ; *Matchikhine*, de Saint-Pétersbourg, des cierges et des bougies de paraffine ; *Petrenko*, de Kharkoff, du savon à la lanoline et *A. M. Shukoff*, de Saint-Pétersbourg, du savon à l'anis, du savon d'Eschwege (savon d'empâtage ou mi-cuit à base de coco et de suif, du savon liquide, des bougies en stéarine, de la glycérine, de l'huile lampante et des huiles de coco, de lin et de ricin. L'huilerie A. M. Shukoff a été fondée en 1880, elle occupe 200 ouvriers. La savonnerie A. M. Shukoff a été fondée en 1865 et produit annuellement 8 000 000 kilogrammes de savon.

7° Colles, Gélatines et produits accessoires de leur fabrication. — *M. J. F. Fofanoff*, de Moscou, et *Savine*, de Saint-Pétersbourg, exposent de la colle ; *Creutz*, de Saint-Pétersbourg, de la gélatine, la *princesse Dolgorouki*, de Zemetchino, et la *Société anonyme pour la fabrication du noir animal et d'autres produits dérivés des os*, de Saint-Pétersbourg, de la gélatine, de la colle, de la poudre d'os, du suif d'os, du noir animal, etc., etc. Cette dernière maison a été fondée le 26 janvier 1874 par M. M. N. Kobysev, au capital social de 350 000 roubles. La même année la nouvelle société construisit ses usines à l'île Goutouevskï. La nouvelle entreprise ne rendit pas tout d'abord ce que l'on en avait espéré, et le 19 décembre 1876 les actionnaires réduisirent le fond social à 225 000 roubles. Dans le courant de la même année les actionnaires nommèrent M. H. C. Conradi directeur commercial de la société. Sous cette nouvelle direction, les insuccès techniques du début furent bientôt palliés par une bonne organisation commerciale et les affaires de la société semblèrent entrer dans une ère de prospérité qui fut malheureusement rapidement troublée. Quelques temps après en effet, un nouveau danger vint assaillir la société. M. Schlafhorst ayant monté à Saint-Pétersbourg une usine concurrente, la société pouvait craindre de se trouver un jour ou l'autre dépourvue de la quantité d'os nécessaire à son industrie. Elle se décida par suite à fonder en Russie un service régulier de ramassage des os et une succursale à Nijni-Nowgorod. Ces mesures donnèrent d'excellents résultats qui se traduisirent par une forte augmentation de dividendes. Aussi l'assemblée générale extraordinaire des actionnaires du 2 décembre 1879 décida-t-elle une nouvelle émission d'actions qui reporta le capital social à 350 000 roubles. De 1878 à 1880 la société construisit deux nouveaux bâtiments, l'un pour la fabrication de la colle et l'autre pour la fabrication du noir animal. La production de la colle fut par suite portée de 5 000 à 10 000 et à 15 000 pouds, et celle de noir animal de 40 000 à 80 000 et à 110 000 pouds par an. En 1882 la société acheta l'usine de M. Schlafhorst et lui donna le nom d'usine Rezvoï. Cette même année M. Conradi mourut et une nouvelle émission d'actions eut lieu (pour une somme de 350 000 roubles). En 1883 la société entreprit le dégraissage des os à la benzine et fonda une succursale à Moscou pour l'achat des os et la vente des produits. En 1884, une nouvelle émission d'actions porta le capital social à 1 000 000 de roubles. En 1885 à la suite de la crise agraire qui fit baisser le prix des céréales et par suite celui des engrais, et à la suite de la sérieuse concurrence faite à la poudre d'os par les scories Thomas, la société procéda à plusieurs changements dans la section de la colle de l'usine Rezvoï. En 1897 elle acheta la tannerie voisine de l'usine Rezvoï et enfin en 1898 elle acheta la fabrique chimique « Volga », à Rybinsk.

La Société a reçu des récompenses dans de nombreuses expositions et notamment une médaille d'or à l'exposition de Moscou de 1882 et les armes de l'empire à l'exposition de Nijni-Nowgorod en 1896. Elle occupe 230 ouvriers, 60 femmes et 35 employés environ.

8° Vernis. — *Alexandroff*, de Kazan, *Mamontoff*, de Moscou, et *Ossovetzki*, de Moscou, exposent des vernis à l'huile et à l'alcool ; *E. Koch*, de Riga, des vernis pour bois, pour métaux et pour cuirs, et *Wlassof*, de Moscou, des vernis et des siccatifs. Cette dernière maison a été fondée en 1808 par le grand-père du propriétaire actuel. Elle occupe 25 ouvriers et 2 employés, et produit 1500 tonnes de vernis par an.

9° ENCRES. — *Draké*, de Vitasaari, expose de l'encre en tablettes, *Alexandroff* de Kazan, de l'encre d'imprimerie, et les *Fabriques technicochimiques de Wütivari*, de l'encre en pains.

10° PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES.— *Boris de Blanc* (Krasnoé), expose de l'huile essentielle de menthe. C'est en 1889 que cet industriel s'est mis à cultiver la menthe poivrée et à en extraire l'huile essentielle qu'elle renferme. A la suite de très nombreux essais M. de Blanc est arrivé à fabriquer une essence de menthe de qualité absolument comparable à celle de menthe anglaise de Mitcham. Il en fabrique annuellement 2 430 kilogrammes environ. Il a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition universelle de 1900.

27° SERBIE

Dm. Djoritch de Belgrade expose des minerais d'antimoine, de fer, de chrome, de zinc, de cuivre, d'argent et d'or ; la *Société technochimique de Belgrade*, des savons, et le *Syndicat des fabricants d'objets en cire de Belgrade*, de la cire blanche et des cierges.

28° SUÈDE

1° PRODUITS CHIMIQUES MINÉRAUX. — L'*Alby Electrokemiska Aktiebolag* (Stockholm) expose du chlorate de potasse obtenu par électrolyse du chlorure de potassium. Cette maison a été fondée en 1899. Elle est installée avec les derniers perfectionnements. Elle occupe 60 ouvriers et employés. L'*Alby Calcium Carbid Aktiebolag* (Stockholm) et la *Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag* (Stockholm) (maison fondée en 1897, par G. de Laval) exposent du carbure de calcium. La *Société anonyme de Carlfors*, près Jönköping, expose des couleurs bronze en poudre, qui lui ont valu une récompense à l'Exposition de 1900. Elle a été fondée en 1898.

2° PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES. — L'*Aktiebolag John Ohlssons Tekniska fabrik* (Stockholm) expose du goudron d'asphalte, du goudron dégraphité, du graphite, du coaltar et de la créosote lourde destinée à l'imprégnation des traverses de chemin de fer. Cette maison, fondée en 1859, est actuellement la plus importante usine de distillation de goudron de la Scandinavie. Elle a reçu des récompenses dans diverses expositions. La *Skånska Attikfabrik* (Perstorp) expose de l'acide pyroligneux, de l'acide acétique glacial, de l'alcool méthylique et du méthylène, du charbon pour rectifications, du goudron de bois, de la créosote, de la poix et des huiles; le *Barnekow S. Teknist Kemist Laboratorium de Malmö*, de la présure pour fromages, du ferment lactique en poudre et des colorants végétaux pour beurre et pour fromages.

3° SAVONS, ENDUITS ET POUDRES A POLIR. — Les *Kraftvälfabriken de Jönköping* exposent des échantillons de savon de toilette Lagermann, de poudres Lagermann à polir le fer blanc, le cuivre, l'argent et le nickel, de poudres Lagermann à blanchir le linge, et de noir Lagermann à lustrer les fourneaux. Les *Collan Olje Fabriken, T. Olsen* de Stockholm (maison fondée en 1880 par M. Olsen) exposent de l'huile Collan. Cette huile renferme une substance spéciale le « collan » extraite de certaines plantes spongieuses, poreuses et résineuses croissant dans les régions tropicales et découvertes il y a une vingtaine d'années par M. Olsen au cours de ses voyages. Mise en solution oléagineuse cette substance donne une huile de couleur noir jais, semi-fluide, grasse et onctueuse dont il est possible de tirer de longs fils en y trempant le doigt. Cette huile se recommande tout spécialement pour le graissage des courroies, des harnais, des chaussures et en général de tous les articles en cuir. Mais c'est surtout pour l'imperméabilisation des chaussures qu'elle est vraiment inappréciable. Le cuir en absorbe de 33 à 40 % en poids et le cuir huilé ainsi obtenu est absolument imperméable à l'eau. Elle a valu à son inventeur trois médailles d'or et une médaille de bronze à l'Exposition de 1900.

4° CORPS GRAS ET DÉRIVÉS. — La *Liljeholmens Stearinfabriks Aktienbolag* de Stockholm expose de beaux échantillons de suif, de glycérine, de stéarine et d'acide oléique et des bougies. Cette maison a été fondée en 1838 par le chimiste Johan Michaëlson et le négociant Lars Johan Hierta. Quoique n'ayant jamais vu de fabrique de bougies stéariques, ils parvinrent en 1839 à livrer au commerce les premières bougies de qualité marchande. En 1841 ils transformèrent leur fabrique (qui avait été établie jusque là dans une baraque en bois sise à Liljeholmen) à Tjärhofsgatan. En 1855 M. Michaelson vendit sa part dans l'entreprise à M. F.v. Rothstein et en 1872 M. L. J. Hierta céda sa fabrique à l'usine de stéarine de Liljeholmen. Il en résulta la formation de la Société actuelle au capital de 2 100 000 francs. Cette société occupe 93 hommes et 146 femmes. Elle fabrique annuellement 6000 kilomètres de mèches tressées et 4000 tonnes de bougies environ. Elle a reçu des récompenses dans de nombreuses expositions.

28° SUISSE

F. Bonnet et Cie, de Genève, expose de l'encaustique.

29° TURQUIE

On remarque dans le pavillon de la Turquie des échantillons d'élatérite, de silicate de calcium, d'asphalte et de mica.

(*A Suivre*).

NOTE SUR LE BLANCHIMENT

Par **M. G. Saget.**

En 1896, M. Schweitzer préconisait l'addition d'aniline ou de phénol aux lessives de soude, pour l'enlèvement des taches de graisses minérales dans le blanchiment des tissus de coton [1].

L'huile pour rouge produit les mêmes résultats, peut-être d'une façon plus complète encore.

Les tissus peuvent être traités par l'huile pour rouge avant le blanchiment : un placage en huile à 5 $^0/_0$, suivi d'un vaporisage sous pression, suffit pour que les taches graisseuses disparaissent par les lessives alcalines.

L'huile peut aussi être ajoutée aux lessives, soit à celles de chaux, soit à celles de sel de soude, soit à celles de soude caustique dans le blanchiment Mather et Platt.

Deux litres par mètre cube de soude caustique à 2° Baumé suffisent. L'huile est ajoutée dans la liqueur du saturating, qui est alors introduite dans le kiev.

Dans les lessives de sel de soude ordinaire, on ajoute l'huile comme on y ajoute la solution de colophane. Toutes les opérations du blanchiment restent les mêmes.

L'addition d'huile peut être faite à la lessive de chaux. Pour cela, une fois la chaux éteinte, on y verse son poids d'huile, et on étend de la quantité d'eau nécessaire. On obtient ainsi un liquide laiteux ne déposant que très lentement, et pénétrant parfaitement les tissus, surtout à tiède.

Un lavage énergique à l'eau douce est nécessaire avant l'acidage pour enlever l'huile non décomposée.

L'addition de l'huile à la chaux paraît plus efficace que son addition aux lessives de soude.

Les tissus blanchis avec addition d'huile aux lessives sont beaucoup plus souples que ceux blanchis sans huile. Le chlorage se fait plus facilement et plus rapidement, et le titre de l'hypochlorite peut être abaissé.

L'acide sulfureux, sous forme de sulfite ou de bisulfite alcalin, peut être employé dans le blanchiment des tissus de coton, conjointement à l'huile pour rouge.

Son action décolorante ne se fait sentir que pendant l'acidage, les pièces, après passage en acide sur clapot, restant en tas pendant deux à trois heures. Un lavage suivi d'un léger chlorage donne ensuite un blanc pur.

L'addition du sulfite se fait à la lessive de chaux.

Dans la chaux préalablement éteinte, additionnée de son poids d'huile pour rouge et de la quantité d'eau nécessaire, on verse son poids de bisulfite de soude 30° Bé. La liqueur est laiteuse et ne dépose que lentement. On y passe les pièces vers 50 ou 60° ; celles-ci s'imbibent très bien.

La lessive est donnée sous pression avec ce qui reste de liquide dans le clapot de chaux.

Si on a soin de chasser tout l'air de la cuve par la vapeur, aucun affaiblissement de la fibre n'est à craindre.

Après la lessive, on lave à l'eau chaude, puis on passe en acide chlorhydrique ; on laisse reposer en tas en évitant les courants d'air. Le tissu blanchit à moitié. Il ne reste plus qu'à laver et à chlorer légèrement.

Une seconde lessive alcaline n'est pas nécessaire si les opérations ont été bien conduites.

La durée des lessives n'est pas diminuée.

On peut, en employant ce procédé, blanchir en un jour quelques pièces de coton.

On plaque les pièces dans la liqueur alcalino-sulfureuse, et, sans sécher, on les vaporise sous pression pendant une heure et demie à deux heures : on lave à l'eau chaude acide, à tiède pendant une heure, en acide chlorhydrique étendu, lave, chlore légèrement, lave et sèche.

---

(1) *Bull. Soc. Ind.* Mulhouse, 1896, page 321.

ETAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DES PRODUITS INORGANIQUES EN FRANCE (1).

Par **M. Léon Guillet.**

Je me suis proposé d'établir une statistique aussi exacte que possible, tant au point de vue des méthodes de préparation employées que des fabricants et des quantités produites dans l'industrie chimique française.

Le présent travail est relatif aux composés inorganiques. Je n'ai d'ailleurs pas la prétention de donner ici une liste complète des fabricants et des chiffres mathématiquement exacts; je pense seulement pouvoir donner une idée suffisamment précise de ce qu'est l'état de l'industrie chimique française au commencement du xxe siècle.

J'ai divisé notre pays en 10 régions, qui sont :

1° La région parisienne comprenant les départements suivants : Seine, Seine-et-Oise, Seine-et-Marne et Oise;

2° La région du Nord, formée par le Nord, le Pas-de-Calais, la Somme et l'Aisne;

3° La région du Nord Ouest, constituée par la Seine-Inférieure, l'Eure-et-Loir, l'Eure, l'Orne, le Calvados et la Manche;

4° La région du Nord-Est, comprenant les Ardennes, la Marne, la Meuse, la Meurthe-et-Moselle, la Haute-Marne et les Vosges;

5° Le Centre, qui est formé par le Loiret, le Loir-et-Cher, l'Indre-et-Loire, l'Aube, l'Yonne, la Nièvre, le Cher, l'Indre, la Vienne, la Haute-Vienne, la Creuse, l'Allier, la Saône-et-Loire, le Rhône, la Loire, la Haute-Loire, le Puy-de-Dôme, la Corrèze et le Cantal;

6° La région de l'Est formée par la Côte-d'Or, la Haute-Saône, le Doubs, le Jura, l'Ain, l'Isère, la Haute-Savoie et la Savoie;

7° La région du Sud-Est comprenant les Hautes-Alpes, les Basses-Alpes, les Alpes-Maritimes, la Drôme, le Vaucluse, la Lozère, le Gard, les Bouches-du-Rhône, le Var et l'Hérault;

8° La région du Sud constituée par le Lot, l'Aveyron, le Tarn, le Tarn-et-Garonne, la Haute-Garonne, l'Aude, l'Ariège et les Pyrénées-Orientales;

9° La région du Sud-Ouest que forment la Vendée, les Deux-Sèvres, la Charente-Inférieure, la Gironde, la Dordogne, le Lot-et-Garonne, le Gers, les Landes, les Basses-Pyrénées et les Hautes-Pyrénées;

10° La région de l'Ouest comprenant la Sarthe, la Mayenne, le Maine-et-Loire, la Loire-Inférieure, l'Ille-et-Vilaine, le Morbihan, le Finistère et les Côtes-du-Nord.

J'indiquerai donc, pour chaque région, les fabricants de chaque produit industriel, les méthodes employées (dans le cas seulement où il y aura quelque chose de spécial à noter) et les quantités produites. — De plus je ferai connaître les variations de notre commerce extérieur depuis dix ans et je le comparerai, si possible, avec celui de l'étranger.

Je diviserai cette exposition en 3 parties :

1° Dans la première, il sera question de la grande industrie chimique;

2° Dans la seconde, de l'industrie des engrais et des sels ammoniacaux;

3° Dans la troisième, de l'industrie des petits produits inorganiques.

I. — Grande industrie chimique

La grande industrie chimique comprend la fabrication des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, de la soude et enfin du chlore sous ses trois formes commerciales : chlore liquide, chlorure de chaux et eau de javel.

1° *Acide sulfurique.* — Tout l'acide sulfurique produit en France en 1899 l'a été dans des chambres de plomb. On annonce cependant la création à Lyon d'une usine qui sera fondée par la *Volta Lyonnaise* et qui emploiera le procédé de contact de la *Badische Anilin und Soda Fabrik*. Il faut ajouter que la *Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey*, qui étudiait depuis 1882 le procédé Winkler à son usine de Chauny, monte dans un de ses établissements un atelier pour expérimenter le procédé d'oxydation de l'acide sulfureux en employant, comme matière de contact, la pyrite grillée.

Parmi les appareils servant à concentrer l'acide 60° obtenu dans les chaudières en plomb, en acide 66, l'on doit citer les alambics en platine, quelques appareils Négrier, qui fonctionnent encore, et enfin l'appareil Kessler qui se répand de plus en plus.

(1) Communication faite au Congrès international de Chimie appliquée, Paris 1900.

Les principaux fabricants d'acide sulfurique sont :

Dans la région parisienne :

La Société de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, à Aubervilliers ; la *Société des produits chimiques de Saint-Denis*. Ces deux usines vendent une grande partie de leur production. — Au contraire, un certain nombre de fabricants d'engrais ne font à peu près que ce qui est nécessaire pour leurs besoins personnels ; parmi ceux-ci, il faut citer : la *Compagnie des produits chimiques de la Seine ; MM. Tancrède, Passé, Salle, Pauffin et Cie, Sachs*, etc. En tout : huit usines. Leur production est de 168 000 tonnes.

Dans la région du Nord :

La *Société de Saint-Gobain* à Chauny ; les *Etablissements Kuhlmann* (*Manufacture des produits chimiques du Nord*) dans leurs trois usines de Loos, la Madeleine et Amiens ; la *Société anonyme des produits chimiques d'Hautmont ; la Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche ; Antoine Lacroix et Cie*, à Trith, Saint-Léger ; la *Compagnie asturienne d'Auby*. En tout huit usines.

Dans la région du Nord-Ouest :

La *Société des Etablissements Malétra* à Petit-Quévilly, Lescure et Caen ; la maison *Lefebvre frères*, à Honfleur, la *Société Ullerm, Chapmann et Cie*, à Honfleur ; *MM. Dior frères*, à Granville. En tout six usines,

La production pour le Nord et le Nord-Ouest est de 278 000 tonnes.

Dans l'Est, une seule usine, celle de *M. Pastrié*, à Dijon.

Dans le Centre : la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Saint-Fons (Rhône), à Montargis (Loiret), à Tours (Indre-et-Loire), et à Montluçon (Allier) ; la *Société Anonyme des Engrais de Sens ;* la *Société des Produits Chimiques de Puiseaux* (Loiret) ; *M. Jalabert*, à Lyon et *M. Frappier*, à Orléans. En tout pour ces deux régions (Est et Centre), neuf usines produisant 149 000 tonnes.

La région de l'Ouest comprend :

La *Société des Produits Chimiques de l'Ouest*, à Saint-Marc (Finistère) ; la *Société des Produits Chimiques d'Hennebont ; M. Conilleau*, au Mans ; la maison *Pilon, Buffet et Durand-Gosselin*, à Nantes ; l'usine de *MM. Pretceille et Jouan*, à Nantes. En tout cinq usines, produisant 42 000 tonnes.

Dans la région du Sud-Est :

La *Société de Marseille-Lestaque*, à Lestaque ; la *Compagnie des Produits Chimiques du Midi*, à Rassuen ; la *Société des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*, à Salindres ; la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Balaruc (Hérault) et à l'Oseraie près Avignon, la maison *Duclos*, à Septème et une autre usine à Marseille. En tout six usines, produisant 121 500 tonnes.

La maison *Mathieu*, de Cettes, a monté depuis 1899 la fabrication de l'acide sulfurique.

Dans le Sud et le Sud-Ouest :

La *Compagnie de Saint-Gobain*, à Marennes ; la *Société des Produits Agricoles* (maison Joulie-Lagache, rachetée depuis par la Compagnie de Saint-Gobain) dans leurs usines de Bordeaux, Périgueux, Tonnay-Charente et Agen ; *M. Bertrand*, à la Palice ; *MM. Lefebvre*, à la Palice, et une usine à Villefranche. En tout huit usines, produisant 111 000 tonnes.

L'usine de Bayonne, à la Compagnie de Saint-Gobain, ne fonctionnait pas encore en 1899.

Total pour la France : cinquante usines produisant 869 500 tonnes *d'acide sulfurique des chambres*.

Cette quantité n'est pas entièrement obtenue avec des pyrites ; en effet deux usines grillent de la blende ; ce sont la Compagnie Asturienne d'Auby et l'usine de Villefranche. La première produit 20 000 tonnes d'acide sulfurique ; la seconde, 3 000 tonnes ; deux usines brûlent du soufre ; c'est l'usine de M. Jalabert, à Lyon, et l'usine de Marseille ; elles produisent à elles deux 5 500 tonnes d'acide sulfurique au soufre. Il reste 841 000 tonnes d'acide produit par les pyrites, ce qui présente une consommation de 420 500 tonnes de ces dernières. Ces 420 500 tonnes se répartissent ainsi : 310 000 tonnes extraites des mines de Sain-Bel appartenant à la Compagnie de Saint-Gobain, et 110 500 tonnes représentant la différence entre les importations et les exportations. Il a été, en effet importé 120 500 tonnes, et il en a été exporté 10 000. Je ferai remarquer à ce sujet que le chiffre donné par l'Administration des douanes est faux ; le relevé donne, en effet, 40 000 tonnes à l'exportation ; mais il comprend des pyrites grillées. Les importations vont principalement sur les côtes Ouest, Sud-Ouest, Nord-Ouest et un peu sur la Méditerranée.

En résumé, il y a en France :

46 Usines grillant des pyrites et produisant	841 000 tonnes d'acide
2 » des blendes »	23 000 »
2 » du soufre »	5 500 »
Total 50 usines produisant.	869 500 tonnes d'acide 52-53°B

Le tableau suivant donne les variations des exportations et des importations de l'acide sulfurique (en tonnes) :

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	11 872	6 083	1894	2 929	2 720
1890	5 687	3 545	1895	3 139	3 461
1891	3 116	2 949	1896	2 944	3 905
1892	3 437	3 013	1897	3 690	3 147
1893	2 870	3 500	1898	2 486	4 200

L'on voit que nos exportations ont singulièrement diminué, tandis que les importations ont augmenté. Cela provient du développement extraordinaire pris par l'industrie des superphosphates, qui a consommé en 1899 440 500 tonnes d'acide sulfurique. Le restant est absorbé par les fabrications des acides azotique, chlorhydrique, les stéarineries, etc.

Acide chlorhydrique. — Il n'y a qu'une particularité à signaler au point de vue de l'industrie de l'acide chlorhydrique en France : c'est l'existence de deux appareils Hargreaves ; l'un se trouve à l'usine de la Société Anonyme de Produits Chimiques d'Hautmont, l'autre à l'usine de la Société des Produits Chimiques de Marseille-Lestaque.

Les principaux fabricants sont :

1° Pour la région parisienne :

La *Société des Matières Colorantes de Saint-Denis*, qui fait 800 tonnes.

2° Pour le Nord :

La Compagnie de Saint-Gobain, à Chauny ; les *Etablissements Kuhlmann ;* la *Société des Produits Chimiques d'Hautmont ;* la *Société anonyme des Verreries et Manufactures de Glaces d'Aniche ;* la maison *Lacroix* et Cie.

3° Pour le Nord-Ouest :

Les *Etablissements Malétra.*

En tout, pour le Nord et le Nord-Ouest, six usines produisant 30 000 tonnes.

4° Pour le Centre :

La *Compagnie de Saint-Gobain*, à Saint-Fons, produisant 18 000 tonnes.

5° Pour le Sud-Ouest :

La *Compagnie de Saint-Gobain*, à l'Oseraie ; la *Société de Marseille-Lestaque ;* la *Compagnie des Produits Chimiques du Midi ;* la *Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue* et la maison *Duclaux*, frères. En tout : cinq usines produisant 5 000 tonnes.

Total : treize usines ayant produit en 1899 : 53 800 tonnes.

J'attirerai à nouveau l'attention sur ce que cette statistique porte sur l'année 1899 ; pour la fabrication de l'acide chlorhydrique, il s'est fondé cette année une nouvelle usine à Lille, laquelle n'est point comprise dans cette statistique.

L'acide chlorhydrique est employé pour la préparation des divers composés chlorés : chlorure de chaux, chlorate de potassium, divers chlorures et dans la fabrication d'un grand nombre de produits organiques et inorganiques. — Les importations et les exportations françaises de l'acide chlorhydrique sont résumées dans le tableau suivant (en tonnes) :

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	3 077	3 852	1894	1 060	3 055
1890	3 134	3 334	1895	1 513	2 778
1891	1 976	3 907	1896	1 258	2 468
1892	1 577	8 873	1897	1 114	2 119
1893	1 153	3 817	1898	906	1 496

Les importations sont supérieures aux exportations d'un millier de tonnes environ. La consommation française en acide chlorhydrique est donc un peu supérieure à sa production.

Acide azotique. — Il faut noter qu'en France il a été établi, dans ces dernières années, deux appareils du Dr Valentiner ; l'un d'eux a été établi à la poudrerie d'Angoulême ; mais je ne crois pas que ces appareils aient reçu dans ces installations la consécration de la pratique.

Les principaux fabricants d'acide azotique sont :

1° Dans la région parisienne :

La *Société des Produits Chimiques de Saint-Denis ;* la *Société des Matières Colorantes de Saint-Denis* et trois petits fabricants qui font 3 400 tonnes.

2° Pour le Nord et le Nord-Ouest :

La *Compagnie de Saint-Gobain*, à Chauny ; les *Etablissements Kuhlmann* et les *Etablissements Malétra.*

Ces trois usines produisent 2 500 tonnes.

3° Pour le Centre :

La maison *Chevalier*, à Villeurbanne (Rhône) et *M. Jalabert*, à Lyon, qui font 1 200 tonnes d'acide nitrique.

En tout, dix usines produisant 7 100 tonnes d'acide 36-42°B. — A ces producteurs, qui livrent au consommateur, nous devons ajouter les poudreries de l'Etat qui fabriquent ce qui est nécessaire à leur propre consommation. Seules les poudreries du Moulin-Blanc, près Brest et Angoulême fabriquent l'acide azotique. En 1899, il a été fait au Moulin-Blanc 1 331 530 kilos d'acide 48°; 413 600 kilos d'acide 46°, et 252 145 kilos d'acide 36-42°, et à Angoulême 2 009 070 kilos d'acide 48° et 225 599 kilos d'acide 36-42°. En tout : 4 231 944 kilos d'acide azotique.

Les principaux débouchés de l'acide azotique sont :

La fabrication des matières colorantes, de quelques azotates, des acides sulfurique, de la nitroglycérine, de la nitrocellulose et de la soie artificielle, du fulminate de mercure, etc., et enfin le dérochage et l'affinage des métaux, ainsi que la gravure sur cuivre.

Voici maintenant le tableau résumant les importations et les exportations de ce produit (en tonnes) pour la France.

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	410	333	1894	1 088	576
1890	549	713	1895	650	703
1891	606	723	1896	493	684
1892	674	809	1897	703	774
1893	1 067	793	1898	750	706

Les importations sont à peu près égales aux exportations.

4° *Soude*. — La fabrication de la soude, à l'état de carbonate ou de soude caustique, est faite en France par trois procédés différents :

1° Le procédé Leblanc qui fonctionne encore dans trois usines, à savoir : à l'usine de la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Chauny ; à l'usine de Rassuen, appartenant à la *Compagnie des Produits Chimiques du Midi* et à l'usine de Salindres de la *Société des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*.

2° Le procédé dit à l'ammoniaque, qui est employé dans les deux usines de *MM. Solvay*, à Varangéville-Dombasles et à Salins-le-Giraud (Rhône), à la *Soudière de la Meurthe*, à Varangéville, et enfin à l'usine de la Madeleine-devant-Nancy, qui relève du *Comptoir de l'Industrie du Sel et des Produits Chimiques de l'Est* (Marchéville, Daguin et Cie).

3° Les procédés électrolytiques ; une seule usine, employant ces procédés, est entrée dans la période active ; c'est celle de la *Compagnie Industrielle de Produits Chimiques*, qui a son usine à Lamothe-Breuil (Oise) et emploie le procédé dit *Elektron*, qui a déjà une véritable carrière industrielle, notamment en Allemagne.

Il faut noter, de plus, qu'un certain nombre d'usines employant des procédés électrolytiques se montent en France ; l'on doit citer l'usine de la *Volta Lyonnaise*, à Moutiers (Savoie) où l'on utilisera le procédé Outhenin-Chalandre. D'autre part la Compagnie de Saint-Gobain est possesseur des brevets Hargreaves pour la préparation de la soude, du chlore et du chlorate de potassium ; elle a monté à Chauny un important atelier d'essai d'une puissance de 150 chevaux et assure que les résultats ont été très satisfaisants et que l'installation en grand n'a été différée qu'en raison de la hausse considérable du combustible et des prétentions exagérées des constructeurs ; enfin la Compagnie de Fives-Lille fait construire une usine électrolytique, à Bozel (Savoie).

Quant à la soudière de Clavaux, qui employait le procédé Hulin (voie sèche), elle a déjà cessé de fonctionner ; mais je crois savoir que la partie technique et la valeur des électrolyseurs ne sont pour rien dans cet arrêt prématuré.

En somme, à l'heure actuelle, il y a en France huit usines faisant la soude, à savoir :

1 dans la région parisienne employant un procédé électrolytique ;

1 dans la région du Nord utilisant le procédé Leblanc ;

3 dans la région du Nord-Est employant les procédés à l'ammoniaque ;

3 dans la région du Sud-Ouest, dont deux utilisent le procédé Leblanc et 1 un procédé à l'ammoniaque.

Les chiffres de production de la soude sont tenus secrets ; cependant je crois pouvoir donner les chiffres suivants comme très approximatifs.

Les usines utilisant les procédés à l'ammoniaque ont produit (je ne dis pas : peuvent produire) en 1899 environ : 177 000 tonnes. Tout le monde sait que la plus importante de ces usines est celle de Varangéville-Dombasles, qui produit 130 000 tonnes. Nous ajouterons qu'en 1900 l'usine du Salin-de-Giraud a doublé sa production.

Les usines qui emploient le procédé Leblanc n'ont fait que 12 000 tonnes en 1899.

Enfin l'usine de Lamothe-Breuil a produit 2 000 tonnes de soude caustique.

En résumé, la production de la France en 1899 a été de 189 000 tonnes de carbonate de soude et de 2 000 tonnes de soude caustique (ce chiffre ne contient pas bien entendu la soude obtenue par caustification du carbonate).

Le commerce extérieur de la soude est assez curieux par lui-même pour que nous le considérions en détail.

COMMERCE EXTÉRIEUR DE LA SOUDE ET DES SELS DE SOUDE (EN TONNES)

Années	Soude brute		Natron		Cristaux de soude		Bicarbonate		Soude caustique		Sel de soude		Sels non dénommés	
	Exportations	Importations	Exportations	Importations	Exportations	Importations	Exportations	Importations	Exportations	Importations	Exportations	Importations	Exportations	Importations
1889	»	»	»	»	2 371	272	193	288	1 420	3 127	27 168	292	43	416
1890	»	»	»	»	1 854	1 364	42	361	164	1 932	30 691	264	32	461
1891	»	»	»	»	2 285	495	35	548	230	1 117	25 508	127	82	405
1892	1 088	16	9	8	2 292	545	95	617	484	1 383	26 533	87	234	227
1893	770	88	6	8	2 010	900	82	776	1 642	1 125	31 600	90	1 077	283
1894	1 188	5	18	12	2 368	461	64	833	2 005	1 261	26 681	109	2 346	251
1895	1 058	11	15	4	2 461	174	198	995	2 841	970	29 397	113	3 083	310
1896	1 305	5	45	29	4 809	28	78	1 100	4 489	1 054	24 919	108	4 050	638
1897	1 558	3	22	26	3 847	131	43	1 303	4 580	1 309	23 160	166	3 018	351
1898	2 032	10	27	20	2 129	20	21	1 452	4 000	1 684	32 959	177	3 931	394

De ce tableau se dégage cette conclusion, c'est que notre fabrication est bien supérieure à notre consommation ; seules les importations de bicarbonate sont supérieures aux exportations.

Les débouchés de la soude sont considérables et la peinture murale qu'ont placée MM. Solvay dans leur exposition de la section belge et qui représente l'arbre généalogique de cette matière le démontre aux yeux des moins spécialistes. — Elle est utilisée en verrerie, en gobeleterie, en émaillerie, pour la fabrication de l'outremer artificiel, de l'alumine pure, des divers sels de soude, acétate, borate, bromure, iodure, hypochlorite, silicate, sulfite, bisulfite, phosphates, etc., en savonnerie, dans la fabrication de l'indigo, de l'alizarine, d'un grand nombre de matières colorantes artificielles et de remèdes synthétiques. Je signalerai en terminant la découverte de MM. Cross et Bevan, qui permet une extraction simple de la cellulose par un mélange de soude et de sulfure de carbone et qui conduit à la fabrication de la viscose et du viscoïde.

V. *Chlore.* — 1° Chlore liquide : il n'est point encore fait de chlore liquide en France ; on prétend que la Société « la Volta Lyonnaise » a l'intention de liquéfier une partie du chlore qu'elle produira. Elle en trouverait probablement un débit facile ; car ce liquide est consommé en quantités relativement importantes, notamment par les fabriques de matières colorantes, et à l'heure actuelle, il est fort difficile, pour ne pas dire impossible, de s'en procurer.

2° Chlorure de chaux : ce produit est obtenu en France par les procédés Weldon et Deacon et par le procédé électrolytique dit *Elektron.* Nous indiquerons à propos de chaque fabricant le procédé employé. Les principales usines préparant ce produit sont :

1° Dans la région parisienne : la *Compagnie Industrielle de Produits Chimiques,* à Lamothe-Breuil (Oise) (procédé de l'Elektron), produisant 4 500 tonnes de chlorure de chaux.

2° Dans les régions du Nord et du Nord-Ouest : la *Compagnie de Saint-Gobain,* à Chauny (procédé Weldon) ; les *Etablissements Kuhlmann* (procédé Deacon) ; la *Société d'Hautmont* (procédé Weldon) ; les *Etablissemeats Malétra* (procédé Weldon).

Ces quatre usines produisent 16 000 tonnes.

3° Pour la région du Centre : l'usine de *Saint-Gobain,* à Saint-Fons (procédé Weldon) qui en fait 2 000 tonnes.

4° Dans le Sud-Ouest : la *Compagnie des Produits Chimiques du Midi* (procédé Deacon) ; la *Société de Marseille-Lestaque* (procédé Weldon) ; la *Compagnie d'Alais et de la Camargue* (procédé Weldon) ; la maison *Duclos* frères (procédé Weldon).

Ces quatre usines produisent 7 000 tonnes.

En tout dix usines, dont la production est de 29 500 tonnes de chlorure de chaux.

On voit que le procédé Weldon est le plus employé.

Le tableau suivant donne les importations et les exportations du chlorure de chaux pour la France et montre que notre production est supérieure d'environ 10 000 tonnes à notre consommation, qui n'atteint donc pas tout à fait 20 000 tonnes.

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	4 212	2 394	1894	8 801	580
1890	3 083	2 374	1895	8 970	890
1891	4 458	574	1896	9 215	890
1892	7 580	587	1897	10 998	1 456
1893	8 283	610	1898	11 205	1 097

Le chlorure de chaux est principalement employé pour le blanchiment, la préparation de l'eau de Javel, en tant que désinfectant.

3° *Eau de Javel.* — L'eau de Javel est produite directement par la Compagnie de Saint-Gobain, à Chauny, les Etablissements Kuhlmann, la Société d'Hautmont et les Etablissements Malétra. Ces quatre usines produisent 5 500 tonnes.

De plus l'eau de Javel est préparée par l'intermédiaire du chlorure de chaux dans un certain nombre d'usines.

Nous citerons les maisons Cotelle et Dégosses, à Ponthierry (Seine-et-Marne) ; Baroux, à Pantin ; Collot, à Ablon (Seine-et-Marne) ; Courtois, Pinson, Foucher, à Paris ; Villars, à Aubervilliers ; Plouin, à Paris ; Verrier, à Paris.

Il faut noter que l'on ne fabrique pas d'eau de Javel au-dessous du méridien de Bourges ; la consommation est d'ailleurs à peu près nulle dans ces régions. Cela provient de ce que le principal mode de blanchiment qui y est employé est encore le blanchiment sur prés.

En résumé : quatre usines faisant directement l'eau de Javel, toutes situées dans le Nord et le Nord-Ouest, et huit usines préparant ce produit par transformation et en faisant environ 5 000 tonnes.

Cette courte étude de la Grande Industrie Chimique montre l'importance et le rang prépondérant qu'elle a su conserver en France. Elle se trouve principalement entre les mains de cinq grandes Sociétés. Aussi nous paraît-il intéressant de résumer en quelques mots leurs historiques.

La Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey a été fondée en 1665. Elle ne s'occupait au début que de la fabrication des glaces et ce n'est qu'en 1806 qu'elle commença à fabriquer les produits chimiques. Elle ne prépara d'abord que la soude, par le procédé Leblanc. En 1872, elle opéra sa fusion avec l'importante maison Perret frères et Olivier de Lyon, qui possédait les mines de pyrites de Sain-Bel et diverses fabriques de produits chimiques.

A l'heure actuelle, elle possède, au point de vue chimique, quatorze établissements de production en activité :

Paris-Aubervilliers, Chauny (Aisne), Montargis, Tours, Montluçon, Saint-Fons (Rhône), l'Oseraie (Vaucluse), Marennes (Charente-Inférieure), Balaruc (Hérault) ; elle vient d'acheter les usines de la Société des Produits Chimiques Agricoles (maison Joulie-Lagache) au nombre de cinq, situées à Bordeaux, à Tonnay-Charente, à Agen, à Périgueux et à Villefranche-de-Rouergue (Aveyron). Enfin elle crée d'importantes usines à Bayonne, Nantes, et Reims.

De plus les usines de Mesvin-Ciply (Belgique) et de Valence (Espagne) fabriquent exclusivement les engrais chimiques.

D'autre part, cette Société possède les importantes mines de pyrites de Sain-Bel, qui la rendent en quelque sorte maîtresse du marché de l'acide sulfurique en France, et la saline d'Arth-sur-Meurthe qui fournit, chaque année, 12 000 tonnes de sel.

On peut dire que la Compagnie de Saint-Gobain occupe la première place dans la grande industrie chimique de France et même du monde entier.

Les manufactures de Produits Chimiques du Nord, plus connues sous le nom d'Etablissements Kuhlmann, ont été créées en 1825, par Frédéric Kuhlmann, qui fonda l'usine de Loos-lèz-Lille. On n'y fit d'abord que l'acide sulfurique ; puis on étendit la fabrication à la soude Leblanc, au chlorure de chaux et à l'eau de Javel. On fonda trois autres usines : à Amiens, la Madeleine et Saint-André-lèz-Lille. Après avoir fabriqué en grand le noir animal réclamé particulièrement par l'industrie du sucre, cette Société abandonna cette fabrication pour s'adonner à la préparation des engrais et notamment des superphosphates, dans laquelle elle s'est créé un juste renom.

Les *Etablissements Malétra* n'ont été transformés en Société Anonyme que le 29 mars 1873 ; à ce moment la Société possédait trois usines : Petit-Quévilly, Lescure, près Rouen, et Saint-Denis. Cette dernière fut vendue, en juillet 1881, à la Société des Produits Chimiques de Saint-Denis. — En 1886, elle achetait une usine située à Caen.

De plus, le 15 octobre 1879, elle loua les salines d'Arzew qui appartenaient à la Société des salins d'Algérie ; elle commença à les exploiter en mars 1881 et les acheta en décembre de cette même année.

Pendant plusieurs années, la Société transforma simplement les phosphates que les agriculteurs lui apportaient en super ; ce n'est que le 4 décembre 1895 qu'elle décida, en assemblée extraordinaire, la création définitive de cette fabrication.

De plus, les Etablissements Malétra sont fortement intéressés dans la Société *le Cobalt* créée en 1891. On sait d'ailleurs que les sels de cobalt sont fabriqués exclusivement en France dans ses usines.

La Société des Produits Chimiques de Marseille-Lestaque, qui était d'abord connue sous le nom de Compagnie d'Exploitation des Minerais de Rio-Tinto, a été constituée en décembre 1881 et son usine de Lestaque, près Marseille, est entrée dans son plein fonctionnement en novembre 1885. Depuis, elle a subi de nombreuses modifications.

J'ai déjà signalé que l'acide chlorhydrique était obtenu dans cette usine par le procédé Hargreaves. Elle fabriquait jusqu'ici le chlorure de chaux par l'intermédiaire du Weldon ; mais je crois savoir qu'elle cessera cette fabrication et qu'elle vendra désormais tout son acide chlorhydrique à des fabricants d'osséine qui sont venus s'installer à proximité de l'usine.

La Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue a été fondée par M. H. Merle, en 1855. Elle a fonctionné sous le titre H. Merle jusqu'en 1874. Puis elle s'est appelée Péchiney et Cie, jusqu'en 1898, époque à laquelle elle a été transformée en Société Anonyme.

Les établissements industriels de la Compagnie consistent en :

Un salin à Giraud, en Camargue, avec une usine pour le traitement des eaux-mères ; c'est même cette usine qui fournit l'eau salée nécessaire à l'usine de MM. Solvay qui se trouve à proximité.

Une usine de produits chimiques, à Salindres (Gard).

Une usine électro-métallurgique à Calypso, près Saint-Michel de Maurienne, pour la fabrication de l'aluminium, qui a été achetée en 1898. Il est bon de rappeler ici le rôle important qu'a joué cette Société dans le développement des industries chimiques en France, depuis l'exploitation industrielle du procédé de Deville pour la préparation de l'aluminium jusqu'aux études de procédés nouveaux, tel que le Weldon-Péchiney, pour préparer le chlore.

II. — Superphosphates et sels ammoniacaux

1° *Superphosphates.* — Aucune partie de l'industrie chimique ne s'est développée aussi rapidement que l'industrie des superphosphates et, malgré cela, les importations sont bien supérieures aux exportations.

Les fabricants de superphosphates sont :

1° Pour la région parisienne : la *Compagnie de Saint Gobain*, à Aubervilliers ; la *Société de Produits Chimiques de Saint-Denis* ; la maison *Coignet*, à Saint-Denis ; les maisons *Tancrède*, à Aubervilliers ; *Salles*, au Petit-Ivry ; *Joudrain et Cie*, à Ivry ; *Millaux* (autrefois Samson), à Aubervilliers ; *Sachs*, à Aubervilliers ; *Passé*, à Aubervilliers ; *Bourgeois*, à Ivry ; *Pauffin et Cie*, à Ivry ; *Morel et Georget*, à Aubervilliers ; *Fresne et Cie*, à Aubervilliers ; *Joret*, à Saint-Denis, *Joulie-Lagache*, à la Villette ; *Linet*, à Aubervilliers ; la *Société des Produits Chimiques de la Seine ; Bulletet*, à Nangis (Seine-et-Marne) ; *Forgeois*, à la Garenne ; *Guillemin*, à Nangis ; *Montilleau*, à Ury. En tout : vingt-et-une usines produisant : 160 000 tonnes de superphosphates dont 9 000 en superphosphates d'os.

2° Pour la région du Nord : la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Chauny ; les *Etablissements Kuhlmann* ; la *Société d'Hautmont* ; les maisons *Lacroix et Cie* ; *Mascré*, à Roysel ; *Bruyère*, à Artres ; *Montmer, Lambert et Cie*, à Chauny ; *Moreau*, à Vailly ; *Derome*, à Bavay ; *Mortreux*, à Beauval. Soit onze usines produisant 148 000 tonnes. Les trois premières usines produisent à elles seules 95 000 tonnes.

3° Pour la région du Nord-Ouest : les *Etablissements Malétra*, la maison *Dior frères, MM. Lefebvre*, à Honfleur ; *Guillemin*, à Saint-Pierre-sur-Dives ; *Hureb*, à Aunay (Eure-et-Loir). En tout cinq usines produisant 46 000 tonnes.

4° Dans la région de l'Ouest : *M. Conillau*, au Mans ; *MM. Pilon, Buffet* et *Durand-Gasselin, MM. Pretceille et Jouan, M. Bouche* et *M. Delafoy*, tous à Nantes ; la maison *Lallemand et Cie*, à Angers ; la *Société des Produits Chimiques d'Hennebont*, la *Société des Produits Chimiques de l'Ouest*, à Saint-Marc (Finistère). En tout sept usines faisant 39 000 tonnes, dont 10 000 de super d'os.

5° Dans la région du Centre : la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Saint-Fons, Montargis, Tours et Montluçon ; la maison *Coignet*, à Lyon ; la *Prévôté*, à Saint-Fons, la *Compagnie des Produits Chimiques de Sens*, les maisons *Collette*, à Nevers ; *Frappier*, à Orléans ; *Boucheny*, à Lorcy (Loiret) ; *Allet frères, Bordery*, à Puiseaux ; *Gemton*, à Saulterne (Loiret), *Salles*, à Briennes (Yonne) ; *Gérard-Lagoguey*, à Villeneuve-l'Archevêque (Yonne) ; *Jacquand*, à Lyon ; *Guillemin*, à Puiseaux ; *Loyer*, à Lorcy (Loiret) ; *Luche*, à Puiseaux ; *Merlet*, à Pithiviers ; *Legendre*, à Arthenay (Loiret).

En tout : vingt usines produisant 190 000 tonnes, dont 20 000 de super d'os.

6° Dans la région de l'Est : la *Société des produits chimiques de l'Est*, les maisons *Pastrie* et *Fouillan-Bonardel*, toutes trois à Dijon, produisant 10 000 tonnes.

ETAT DE L'INDUSTRIE DES PRODUITS CHIMIQUES

Produits	Région Parisienne		Nord et Nord-Ouest		Nord-Est	
	Nombre d'usines	Productions (tonnes)	Nombre d'usines	Productions (tonnes)	Nombre d'usines	Productions (tonnes)
Acide sulfurique	8	168 000	14	278 000	—	—
Acide chlorhydrique	1	800	6	30 000	»	»
Acide azotique	5	3 400	3	2 500	—	—
Soude	1	2 000	1	»	3	167 000
Chlorure de chaux	1	4 500	4	16 000	1	2 000
Eau de Javel	9	5 000	4	5 500	—	—
Superphosphates	21	160 000	16	194 000	—	—
Sulfate d'ammoniaque	6	17 800	Usines à gaz et fours à récupération :			
Chlorhydrate d'ammoniaque	2	350	1	»	2	»
Ammoniaque	2	1 200	Usines à gaz de province, production			
Acide fluorhydrique	2	»	2	»	1	»
Iode	—	—	—	—	—	—
Oxygène	2	18 000 mc	—	—	—	—
Eau oxygénée	5	3 300	1	»	—	—
Bioxyde de baryum	2	»	1	»	—	—
Soufre régénéré	—	—	1	»	—	—
Acide sulfureux	1	1 000	—	—	—	—
Phosphore	—	—	—	—	—	—
Orpin	1	100	—	—	—	—
Acide carbonique liquide	3	1 200	—	—	—	—
Sulfure de carbone	1	»	1	»	—	—
Borax	1	2 000	1	»	—	—
Acide borique	2					
Potasse raffinée	—	—	7	2 200	—	—
Potasse caustique	—	—	7	4 800	—	—
Potasse hydratée	—	—	7	6 400	—	—
Soude de potasserie	—	—	7	2 520	—	—
Sulfate et chlorure de potassium	—	—	7	5 500	—	—
Nitrate de potasse	—	—	1	»	—	—
Bromure de potassium	5	60	—	—	—	—
Iodure de potassium	5	40	—	—	—	—
Monosulfure de sodium	3	1 500	—	—	—	—
Foie de soufre	3	300	—	—	—	—
Sulfite de sodium	3	»	2	»	—	—
Bisulfite de sodium	2	»	2	»	—	—
Bisulfite de potassium	2	»	2	»	—	—
Bisulfite de calcium	2	»	2	»	—	—
Nitrate de soude	1	400	—	—	—	—
Silicate de potasse	—	—	1	»	1	»
Silicate de soude	—	—	1	»	1	»
Cyanure	1	»	—	—	1	»
Ferrocyanure	1	»	1	»	1	»
Chlorate de potassium	—	—	1	»	—	—
Permanganate de potassium	—	—	1	»	1	»
Nitrate de strontium	1	10	—	—	—	—
Magnésie	1	»	—	—	—	—
Carbonate de magnésie	1	»	—	—	—	—
Sulfate de magnésie	1	»	—	—	—	—
Oxyde de zinc	2	»	1	»	—	—
Sulfate de zinc	1	»	1	»	—	—
Sulfate de fer	4	5 000	9	17 500	—	—
Sulfate de cuivre	4	800	2	1 700	—	—
Sulfate d'aluminium	2	1 500	4	»	—	—
Aluns	2	1 200	4	5 700	—	—
Sous-nitrate de bismuth	4	30	—	—	—	—
Bichlorure d'étain	1	»	1	»	—	—
Tétrachlorure d'étain	1	»	—	—	2	»
Céruse	1	»	7	19 000	—	—
Minium	2	2 200	2	1 000	—	—
Calomel	2	10	—	—	—	—
Sublimé	1	3	—	—	—	—
Nitrate d'argent	3	25	—	—	—	—
Chlorure d'or	3	0,250	—	—	—	—
Chloroplatinate	3	0,010	—	—	—	—

(1) Quelques chiffres sont suivis d'un (?); ce sont ceux dont je ne suis pas absolument sûr ; d'autre part les (»)
(2) Les poudreries n'entrent pas dans ces chiffres. J'ai indiqué ailleurs leur production.
(3) Dont 2 000 de soude caustique.
(4) Ces chiffres ne comprennent pas la production des peigneurs de laine et des petits fabricants de Bretagne.

INORGANIQUES EN FRANCE AU 1er JANVIER 1900 [1]

Ouest		Est et Centre		Sud-Est		Sud et Sud-Ouest		Total	
Nombre d'usines	Productions (tonnes)	Nombre d'usines	Productions (tonnes)	Nombre d'usines	Productions (tonnes)	Nombre d'usines	Productions (tonnes)	Nombre d'usines	Productions (tonnes)
5	42 000	9	149 000	6	121 000	8	112 000	50	869 500
»	»	1	18 000	5	5 000	—	—	13	53 800
—	—	2	1 200	—	—	—	—	10 [1]	7 100
—	—	—	—	3	»	—	—	8	191 000 (?)
—	—	—	—	4	700	—	—	10	29 700
—	—	—	—	—	—	—	—	13	10 500
7	39 000	23	200 000	7	120 000	8	168 000	81	873 000
production totale . . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	12 000 tonnes		»	29 800
—	—	—	—	—	—	—	—	6	630
totale. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	900 tonnes		»	2 100 (?)
—	—	1	»	—	—	—	—	6	1 100
8	35	—	—	—	—	—	—	8	35
—	—	—	—	—	—	—	—	2	18 000 mc
—	—	5	»	—	—	—	—	11	5 800
—	—	1	»	—	—	—	—	4	875
—	—	—	—	2	»	—	—	3	1 200 (?)
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1 000
—	—	1 seule imp.	230	—	—	—	—	1	230
—	—	—	—	—	—	—	—	1	100
—	—	1	»	2	»	1	»	7	3 800
—	—	1	»	1	»	1	»	5	5 200
—	—	2	»	—	—	—	—	4	3 500
Quelques petits fabricants		—	—	—	—	—	—	(?)	2 200 [4]
		—	—	—	—	—	—		4 800
		—	—	—	—	—	—		6 400
		—	—	—	—	—	—		2 520
		—	—	2	2 300	—	—		7 800
—	—	—	—	—	—	2	»	2	1 800 [2]
—	—	—	—	—	—	—	—	5	60
—	—	—	—	—	—	—	—	5	40
—	—	—	—	—	—	—	—	3	1 500
—	—	—	—	—	—	—	—	3	300
—	—	1	»	—	—	—	—	6	400
—	—	—	—	—	—	—	—	4	800
—	—	—	—	—	—	—	—	4	50
—	—	—	—	—	—	—	—	4	1 400
—	—	—	—	—	—	—	—	1	400
—	—	1	»	—	—	—	—	3	3 750
—	—	1	»	—	—	—	—	3	1 250
—	—	—	—	1	»	—	—	3	250
1	»	1	»	1	»	1	»	7	1 500
—	—	2	3 000	1	»	—	—	4	3 850
—	—	1	»	—	—	—	—	3	150
—	—	—	—	—	—	—	—	1	10
1	»	—	—	—	—	—	—	2	20
1	»	—	—	—	—	—	—	2	80
1	»	—	—	2	»	—	—	4	1 000
1	»	1	»	—	—	—	—	5	4 300
—	—	—	—	—	—	—	—	2 (?)	400
1	»	5	»	3	1 200	1	3 000	23 (?)	32 200
—	—	—	—	3	5 500	1	500	10	8 500
1	»	2	»	1	»	—	—	10	10 500 (?)
—	—	—	—	2	2 200	—	—	8	8 900
—	—	—	—	—	—	—	—	4	30
—	—	—	—	—	—	—	—	2	125
—	—	5	»	—	—	—	—	6	6 500 (?)
—	—	1	»	2	»	—	—	13	22 000
1	»	2	»	1	»	1	»	9	7 300
—	—	—	—	—	—	—	—	2	10
—	—	—	—	—	—	—	—	1	3
—	—	—	—	—	—	—	—	3	25
—	—	—	—	—	—	—	—	3	0,250
—	—	—	—	—	—	—	—	3	0,010

indiquent que je ne puis pas préciser le chiffre de production d'une région.

7° Dans la région du Sud-Est : la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Balaruc, l'Oseraie ; la *Compagnie de Marseille-Lestaque*, la *Compagnie du Midi ; Mathieu*, à Cette ; *Thomas*, à Avignon ; *Schlœsing*, à Marseille, soit sept usines produisant 120 000 tonnes.

8° Dans la région du Sud : la maison *Joulie-Lagache*, à Agen, produisant 8 000 tonnes.

9° Dans la région du Sud-Ouest : la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Marennes ; la maison *Joulie-Lagache*, à Bordeaux, Périgueux, Tonnay-Charente et Agen ; la *Compagnie du Phospho-Guano* (MM. Lefebvre), à la Palice ; *M. Bertrand*, à la Palice.

Soit sept usines produisant 160 000 tonnes.

Total pour la France : 81 usines ayant produit en 1899 : 881 000 tonnes de superphosphates.

La France est certainement le pays le plus producteur ; en effet, si je me reporte à des chiffres que l'on m'a donnés et que j'ai tout lieu de croire exacts, nous trouvons comme production en 1899 :

Angleterre	800 000 tonnes	Autriche	120 000 tonnes
Allemagne	750 000 »	Espagne	80 000 »
Italie	300 000 »	Russie.	50 000 »

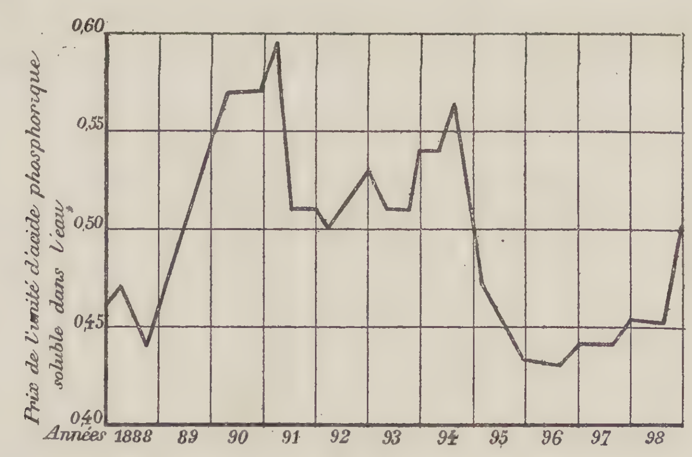
En Russie, il n'y a que deux contrées qui produisent les superphosphates ; ce sont la Pologne et la Podolie.

On voit que la production totale en superphosphates est de 2 975 000 tonnes et que la France en produit, en somme, un peu plus que le quart.

Malgré cela, notre consommation en super est tellement grande qu'il nous en vient beaucoup de l'étranger, comme le montre le tableau suivant qui établit une comparaison entre nos importations et nos exportations.

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	19 656	101 710	1894	40 342	120 146
1890	26 698	98 836	1895	38 264	151 314
1892	35 427	97 902	1896	84 600	186 005
1892	56 663	110 116	1897	148 526	137 005
1893	37 821	120 813	1898	151 176	177 689

Toutefois il faut bien remarquer que nos exportations ont augmenté considérablement dans ces dernières années.



Le graphique que nous donnons ci-dessus montre les variations de prix de l'unité d'acide phosphorique soluble dans l'eau. On y remarquera une hausse très accentuée en 1899, qui a eu pour cause une hausse sur les matières premières et une baisse très rapide en 1894, provenant d'une lutte très ardente entre les divers producteurs, lutte qui n'a pris fin qu'avec la formation d'un syndicat, lequel s'est rompu au milieu de 1898, ce qui explique la hausse de la fin de cette année.

Quant à l'alimentation en phosphate des diverses régions de notre pays, elle a lieu par les mines du Nord (Aisne, Somme, Pas-de-Calais) et de Belgique pour le Nord, le Nord-Ouest et la région parisienne.

Pour les autres régions, il faut noter avant tout l'importance de plus en plus grande prise par les phosphates d'Algérie qui d'ailleurs, ont commencé à faire leur apparition dans les usines des environs de Paris.

Enfin on a fait quelque bruit autour d'une nouvelle mine de phosphate que M. Levat a décou-

verte dernièrement dans les Pyrénées ; nous ne croyons pas, bien que la compagnie de Saint-Gobain ait déjà monté une usine dans l'Ariège, qu'elle ait déjà donné lieu à une exploitation régulière.

En résumé, l'industrie des superphosphates est extrêmement prospère en France et nous tenons incontestablement le premier rang dans cette fabrication.

2° *Sels ammoniacaux.* — α) Le *Sulfate d'ammoniaque*, qui est très employé en agriculture, est produit :

1° Par les usines utilisant, comme matières premières, les eaux de vidange ;

2° Par les usines à gaz ;

3° Par les fours à coke à récupération.

Les usines utilisant les eaux de vidange sont au nombre de six, toutes situées dans la région parisienne ; ce sont :

1° La *Compagnie Fresne* qui fabrique annuellement 6 000 tonnes ;

2° La maison *Malézieux*, à Bondy et Aubervilliers, qui en fait 2 000 tonnes ;

3° L'*usine de Saint-Denis*, qui en produit 500 tonnes ;

4° L'*usine de Créteil*, qui en fait 200 tonnes ;

5° L'*usine de Colombes*, qui en obtient 100 tonnes, tant de vidange que d'eaux de gaz.

Soit cinq usines produisant 8 800 tonnes.

Comme usines à gaz faisant du sulfate d'ammoniaque, il faut citer tout d'abord les usines de la Compagnie Parisienne, qui en ont produit 9 000 t. en 1899 ; puis les usines de province, Lyon, Lille, Nantes, Rouen, Roubaix, Saint-Étienne, etc. La production de ces usines peut être évaluée à 5 000 tonnes. Il faut ajouter quelques fabricants qui traitent les matières épurantes du gaz ; il y en a un à Rouen, un à Bordeaux, un à Lyon et un à Marseille. Leur production est approximativement de 1 500 tonnes.

Par les usines à gaz, la production serait approximativement 15 500.

Ce chiffre ne peut être qu'approximatif ; car, outre qu'il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, de recueillir des renseignements sûrs et précis sur ces usines extrêmement nombreuses, il faut ajouter que quelques-unes font suivant leurs besoins du sulfate ou de l'alcali.

La production des fours à coke à récupération est également impossible à connaître d'une façon précise ; leur marche est trop irrégulière pour qu'il en soit autrement. Cependant l'on m'a assuré que l'on pouvait admettre comme chiffre suffisamment approximatif pour 1899 : 6 000 tonnes.

Ce qu'il faut d'ailleurs bien faire ressortir, c'est le développement important que prennent ces fours à coke en France ; si nous nous sommes d'abord laissé devancer par l'Allemagne, nous paraissons faire actuellement dans cette voie un véritable effort. Voici les chiffres fort éloquents que j'ai pu recueillir à ce sujet.

Dans le Nord, à Lens, 180 fours dont 60 du système Siebel et Bernard ;
à Nœux, 80 du système Collin ;
à Drocourt, 60 du système Solvay ;
à Anzin, 70 du même système ;

Il y a actuellement en construction :

60 fours à Aniche ;
120 » près de Douai ;
160 » à Lens.

Dans le Centre, 100 fours à Terre-Noire, dont 50 en pleine marche.

Dans le Sud, aux établissements métallurgiques de Bessèges, 90 Carvès ;
à ceux de Tamaris, 70 du même système ;
30 fours du système Otto aux mines de Decazeville ;
30 » Seibel » Crampagnac.

Enfin il y a à Blanzy un certain nombre de fours Brunck ; mais j'en ignore encore le nombre.

Malgré cette création de fours à récupération, il se fait encore de grandes importations de sulfate d'ammoniaque. Cela d'ailleurs n'étonnera personne, lorsque l'on saura que l'Angleterre produit 215 000 tonnes de ce sel l'Allemagne et l'Autriche 100 000, et la Belgique 30 000.

En Allemagne, les fours à coke produisent à eux seuls 86 000 tonnes (1899).

D'ailleurs, cette même année, l'Angleterre n'a consommé que 58 500 tonnes, tandis qu'elle en a exporté 140 000.

Le tableau suivant résume les importations faites d'Angleterre en France.

Années	Importations	Années	Importations
1894	8 796	1897	23 116
1895	7 345	1898	15 966
1896	12 766	1899	10 049

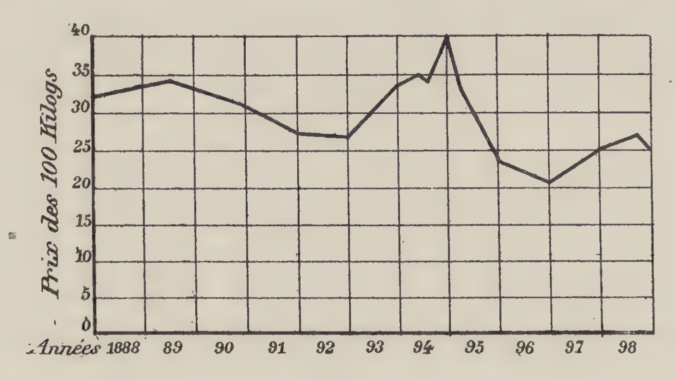
On voit qu'elles se sont singulièrement accrues en 1896 et 1897 ; cela provient, en partie du moins, de la diminution de la production française provenant du tout à l'égoût. En 1898 et 1899, cette diminution a commencé à être compensée par les fours à coke.

Voici, d'autre part, les variations de nos importations et de nos exportations depuis dix ans.

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	2 161	8 562	1894	5 069	11 281
1890	1 410	6 800	1895	5 081	9 292
1891	2 502	8 054	1896	4 253	13 686
1892	2 141	13 107	1897	2 385	24 482
1893	2 801	12 622	1898	1 005	18 419

L'on voit que la majeure partie du sulfate d'ammoniaque qui nous arrive de l'étranger provient d'Angleterre.

Le graphique ci-joint montre la variation du prix du sulfate d'ammoniaque durant ces dix dernières années.



β) *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Ce sel, dont il est consommé des quantités très importantes par l'industrie des piles, la plomberie, etc., est préparé sous trois formes : 1° Le produit sublimé en grosses masses blanches, dont Paris est la seule ville productrice pour la France ; 2° le produit sublimé en calottes grises qui, concurremment avec la première, sert aux plombiers ; 3° le produit en petit sel, qui se subdivise en sel pur servant pour les piles électriques et en sel à tous dosages, dit sel à galvanisation.

La fabrication en grosses masses blanches était autrefois le monopole de l'Angleterre. Paris fait la plus grande quantité du sel pour piles, tandis que la province fabrique la majeure partie du sel à galvanisation.

Voici d'ailleurs les usines préparant ce produit :

La maison Brigonnet et Naville, dans la Plaine Saint-Denis ;

La maison Bardot, à Vaugirard ;

L'usine de M. Mallet, à la Villette, toutes trois appartenant à la région parisienne,

La maison Dubosc et Heuzé, à Rouen (Nord-Ouest) ;

La maison Marchéville-Daguin, à la Madeleine-devant-Nancy (Nord-Est) ;

La maison Xardel, à Malzéville, près Nancy (Nord-Est).

En résumé, six usines faisant en tout 630 tonnes.

Les deux premières de ces usines font, à elles seules, 350 tonnes, dont 200 de chlorhydrate pur.

Les autres sels ammoniacaux ne présentent pas d'intérêt ; on m'a même assuré qu'il n'était pas fabriqué de carbonate d'ammoniaque en France.

γ) *Ammoniaque.* — La production d'ammoniaque en France est de 2 100 tonnes, dont 900 sont faites par la région parisienne. En province, ce sont surtout les usines à gaz de Lyon et de Lille qui en produisent.

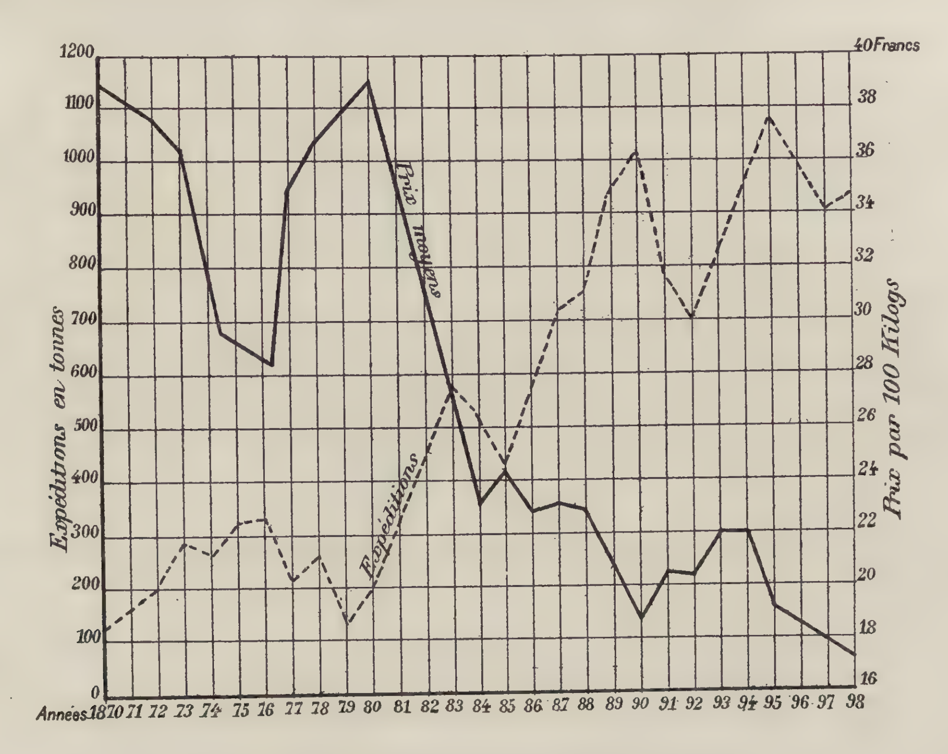
3° *Nitrate de soude.* — Ce produit nous vient, comme l'on sait, des mers du Sud. Il m'a paru cependant intéressant de donner dans un graphique les variations des importations de ce produit en Europe, depuis trente ans. On pourra y vérifier aisément la baisse des prix avec l'augmentation de la consommation.

Le prix est donné pour 100 kilogrammes et pour la place de Dunkerque.

Ce nitrate de soude est consommé d'abord en agriculture, puis pour la fabrication de l'acide nitrique, du salpêtre ainsi que du nitrite de soude, dont nous parlerons plus loin.

A signaler un produit vendu sous le nom de *nitrate de soude cubique* ou *salpêtre de soude*,

lequel n'est autre que le nitrate du Chili que l'on a fait cristalliser. Ce produit, dont on a en 1899 fait 500 tonnes en France, est utilisé pour la conservation des viandes.



III. — Industrie des petits produits inorganiques

Pour que ce travail soit aussi complet que possible, j'étudierai d'abord les produits industriels dérivant des métalloïdes, puis ensuite ceux dérivant des métaux. Dans chaque partie, je suivrai l'ordre généralement adopté dans l'étude de la chimie.

1° Produits industriels dérivant des métalloïdes

Acide fluorhydrique. — La consommation de ce produit est devenue relativement importante depuis les remarquables recherches du Dr Effront, recherches qui ont conduit à son emploi en distillerie.

L'acide fluorhydrique est préparé :

1° Dans la région parisienne, par les deux usines de M. Moineau, l'une à Ivry, l'autre à Villejuif ;

2° Dans la région du Nord par plusieurs distilleries qui l'utilisent directement ;

3° Dans la région du Nord-Est, par les *Cristalleries de Baccarat ;*

4° Dans la région du Centre par la maison *Kessler*, de Clermont-Ferrand.

En tout six ou sept usines produisant environ 1 100 tonnes, dont la moitié est faite à Paris.

Les importations de ce produit sont d'ailleurs sensiblement nulles.

Brome et Iode. — La France ne possède aucune usine faisant le brome ; ce produit nous vient d'Allemagne. Voici le tableau donnant ces importations :

Années	Importations	Années	Importations	Années	Importations
1889	20 tonnes	1893	15 tonnes	1896	38 tonnes
1890	33 »	1894	32 »	1897	48 »
1891	42 »	1895	44 »	1898	36 »
1892	69 »				

Au contraire, pour l'iode, notre commerce extérieur s'équilibre comme le démontrent les chiffres suivants :

Années	Importations	Exportations	Années	Importations	Exportations
1889	4	0,2	1894	7	0,2
1890	3	4,5	1895	10	0,4
1891	2	7	1896	7	0,5
1892	5	5,9	1897	6	0,4
1893	12	0,2	1898	0,4	0,4

Les fabricants d'iode, qui ont tous leurs usines en Bretagne, sont :

M. Glaizot, à l'Aber-Wrach ; M. Levasseur, au Conquet ; M. de l'Ecluse, à Audierne ; M. Carof, à Portsal ; M. Derrien, à Pont-l'Abbé ; M. le Gloahec, à Saint Pierre-Quiberon. Ces fabricants ont établi en quelque sorte un syndicat. En dehors de ces usines, il faut citer une usine placée à Quiberon et appartenant à M. Laureau ; on y prépare des eaux-mères qui sont expédiées telles que, notamment dans la région parisienne, et servent à faire les iodures ; de plus, il faut attirer l'attention sur la *Société coopérative des Pharmaciens pour la fabrication de l'Iode et de ses dérivés ;* cette société, qui possède une usine en Bretagne, est *producteur-consommateur*, c'est-à-dire que chaque actionnaire a droit à une partie de la production en iode qu'il peut vendre ou transformer lui-même.

Il y a donc en tout huit usines produisant 30 à 35 tonnes d'iode, chaque année. La Société Coopérative entre dans ce chiffre pour 7 tonnes.

Oxygène. — L'oxygène était produit, en 1899, par deux usines : l'une située à Clichy, qui a été achetée à la *Continental Oxygen C°*, laquelle a créé un certain nombre de fabriques d'oxygène sur le continent ; l'autre se trouve à Boulogne-sur-Seine.

En comptant la production aux conditions normales, on peut l'évaluer à 18 000 mètres cubes environ.

La première des deux usines précitées emploie le procédé Brin modifié. La seconde utilise le procédé Tessier du Motay et Maréchal.

L'oxygène est principalement employé : 1° pour l'obtention de la lumière oxhydrique ;

2° En thérapeutique (si de ce côté la quantité consommée est relativement faible, ce débouché n'est pourtant pas négligeable, l'oxygène médical se vendant extrêmement cher) ;

3° Les industries du cuir, du linoléum, des toiles cirées, qui l'utilisent en très grandes quantités ;

4° La distillerie qui l'emploie pour vieillir les eaux-de-vie ou pour obtenir certains produits spéciaux, tels que les absinthes oxygénées.

Des essais très nombreux ont été faits, en vue de fournir à l'oxygène d'autres débouchés ; mais ni l'emploi en brasserie pour produire une oxydation rapide des moûts, ni son utilisation en papeterie pour le blanchiment ou en verrerie pour l'obtention de hautes températures permettant la coulée plus facile du verre, n'ont donné de résultats réellement industriels.

Eau oxygénée et sels de baryum. — Ces deux industries doivent être étudiées ensemble, les fabriques de sels de baryum ayant en vue la préparation du bioxyde, matière première de la fabrication de l'eau oxygénée. Les usines produisant l'eau oxygéne sont :

1° Dans la région parisienne : la *Compagnie des Produits Oxygénés*, à Aubervilliers ; une usine, à Montreuil-sous-Bois ; la maison *Scellier et Beaudet*, à Rosny-sous-Bois ; *M. Ridel*, à Neuilly-sur-Seine et *M. David*, à Pont-Sainte-Maxence (Oise) ;

2° Dans la région du Nord, la maison *Eyken et Leroy*, à Lille ;

3° Dans la région du Centre, à Lyon et dans ses environs : les maisons *Gignoux ; Reymond et Ribouillet ; Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas ; Roche*, à Yvours ; *Bouchard et Cie* (qui a cessé sa fabrication depuis, m'a-t-on assuré).

La production de la région parisienne est de 3 300 tonnes ;

Celle du Nord et du Centre s'élève à 2 500 tonnes.

Donc : en tout, onze usines produisant 5 800 tonnes d'eau oxygénée.

Le bioxyde de baryum n'est fabriqué que par quatre usines : la Compagnie des produits oxygénés, les maisons David Eycken et Leroy ; Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.

La production, en 1899, a été de 875 tonnes. Mais il faut bien remarquer que sur les quatre producteurs, les trois derniers absorbent à peu près leur fabrication pour préparer leur eau oxygénée.

D'autre part, les différences entre les importations et les exportations montrent bien que notre production est absolument insuffisante.

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1892	7 tonnes	102 tonnes	1896	30 tonnes	306 tonnes
1893	17 »	362 »	1897	41 »	255 »
1894	2 »	196 »	1898	2 »	305 »
1895	21 »	361 »			

Presque tout le bioxyde de baryum nous vient d'Angleterre, comme le montre le détail suivant, tandis que nous en exportons un peu vers l'Italie.

Exportations en 1898		Importations en 1898	
Pays de destination	Kilogrammes	Pays de provenance	Kilogrammes
Italie	1 930	Angleterre	234 102
Autres pays	481	Allemagne	70 436
Total	2 411	Total	304 538

Je me permettrai d'attirer l'attention sur les difficultés que l'on crée au développement de cette industrie en France.

Les fabricants anglais et allemands font leur envois en fûts de bois, lesquels sont parfaitement reçus par nos Compagnies de chemin de fer ; au contraire, celles-ci exigent que nos fabricants fassent leurs expéditions en fûts de fer. Il y a là un désavantage absolument évidents et je demanderai au Congrès d'émettre un vœu pour qu'il n'y ait plus deux poids et deux mesures (Ce vœu a été adopté à l'unanimité).

L'eau oxygénée est employée en très grandes quantités pour le blanchiment de la laine, de la soie, de la paille, des plumes, du corail, de l'ivoire, pour la teinture de cheveux et en thérapeutique, comme antiseptique.

Quant au procédé Ranson, dans lequel on blanchit le sucre par l'eau oxygénée, je crois savoir qu'il n'a donné lieu à aucune extension du commerce de ce produit.

Soufre. — Il n'y a qu'un seul point intéressant à signaler : c'est la récupération du soufre des charrées de soude. Sans pouvoir donner un chiffre très précis à ce sujet, je pense cependant ne pas m'écarter de la vérité, en disant que l'on en a fait 1 200 tonnes en 1899, à Chauny, à Salindres et à Rassuen.

Acide sulfureux. — Nous parlerons des sulfites à propos des métaux alcalins ; la dissolution d'acide sulfureux, qui est peu employée maintenant, est cependant préparée dans quelques usines ; on en fait environ 1 000 tonnes. — On prépare aussi de l'acide sulfureux liquide dans deux usines, mais j'ignore absolument leur production.

Phosphore. — La fabrication du phosphore s'est centralisée à Lyon ; c'est là que se trouve, en effet, l'usine de M. *Coignet,* qui est sans conteste la plus importante ; il faut cependant ajouter que quelques fabricants, situés dans les environs de Lyon, en font de petites quantités. Quant aux essais qui ont été faits dernièrement pour l'obtention de ce métalloïde par l'arc voltaïque, ils n'ont pas donné de résultats industriels.

La consommation de la France est de 30 000 kilogrammes, tandis que celle du monde entier est de 1 million de kilogramme environ. La production française est de 230 000 kilogrammes.

En 1898 et 1899, les importations et les exportations ont été les suivantes :

Années	Phosphore blanc		Phosphore rouge	
	Exporta ions	Importations	Exportations	Importations
1898	119 876 kilogrammes	820 kilogrammes	27 251 kilogrammes	51 kilogrammes
1899	228 000 »	1 200 »	43 200 »	» »

Les importations de 1898 proviennent en partie d'Angleterre (190 kilogrammes).

Quant aux exportations, elles se divisent comme suit :

Phosphore blanc		Phosphore blanc	
Danemark	1 435	Norwège	2 190
Angleterre	21 183	Danemark	2 112
Suisse	59 225	Belgique	12 490
Espagne	15 644	Suisse	7 120
Italie	14 370	Autres pays étrangers	1 420
Autres pays étrangers	4 715	Indo-Chine française	1 420
Algérie	2 873	Autres colonies	502
Autres colonies	431		

Ce sont les fabriques d'allumettes qui consomment la plus grande partie du phosphore ; la pharmacie et la préparation des pâtes vénéneuses en usent quelques centaines de kilogrammes ; la métallurgie en consomme également une certaine quantité.

Depuis une décision prise en 1898, il n'entre plus du tout de phosphore blanc dans les allu-

mettes françaises. On emploie le sesquisulfure de phosphore, qui ne s'oxyde pas à l'air, ne se volatilise qu'à 330°, n'émet pas de vapeurs aux températures ordinaires, s'enflamme à 95° (température intermédiaire entre celles d'inflammation du phosphore blanc et du phosphore rouge) et n'est pas vénéneux.

Arsenic. — Il n'est fabriqué en France aucun composé d'arsenic, à l'exception de l'orpin et de certains verts tels que le Scheele ou le Schweinfurt. L'orpin est fabriqué par la maison *Thommeret-Gélis* à Villeneuve-la-Garenne, qui en a fait 100 tonnes en 1899.

Cet orpin ou mélange de tri, tétra et pentasulfure d'arsenic, est employé principalement en tannerie, pour l'épilage des peaux. On le prépare par l'action du soufre sur l'acide arsénieux et il remplace l'orpin de Saxe que l'on obtient par distillation des minerais arséniosulfurés.

Acide carbonique liquide.— Je tiens à insister sur ce produit, car sa fabrication a subi des transformations extrêmement importantes et un développement énorme durant ces dernières années.

Il a été produit en France, durant l'année 1899, 3 800 tonnes d'acide carbonique liquide ; 2 600 ont été fabriquées par la province et 1 200 par les usines de la région parisienne,

Les fabriques sont : 1° pour Paris et ses environs : l'usine de *la Carbonique française* à Paris, la distillerie de MM. *Springer et Cie*, à Maisons-Alfort ; l'usine de *Villers Saint-Sépulcre* (Oise). Depuis 1889, une nouvelle usine a été construite à Bobigny, près Pantin.

2° Pour la province, les usines de Bordeaux, de Lyon, de Marseille et de Chambéry. Il y avait une usine à Nantes ; mais elle a cessé sa fabrication. Enfin une usine vient d'entrer en fonctionnement près de Rouen.

La France compte donc sept usines en plein fonctionnement.

La première de ces usines produit son gaz carbonique par calcination du carbonate de magnésie dans des fours spéciaux. La seconde et la troisième utilisent l'acide carbonique provenant des cuves de fermentation de moûts de distillerie.

A Lyon, on fait brûler du coke dans des gazogènes spéciaux ; il en était de même à Nantes, et on utilise aussi ce procédé à Bobigny. A Bordeaux et à Marseille, on calcine la pierre à chaux. Seule, l'usine de Chambéry utilise la décomposition des carbonates par les acides.

Le mode de fabrication qui paraît le plus intéressant est celui utilisant l'acide carbonique de fermentation. On a reproché justement au produit en provenant d'être impur ; mais il est bon de rappeler ici que la nouvelle méthode de fermentation connue sous le nom de l'*Amylo* donne des gaz absolument purs, exempts d'acide butyrique et d'hydrogène ; il semble d'ailleurs que l'on doive s'attendre à un développement très important de la fabrication de l'acide carbonique par l'emploi du gaz carbonique provenant de ce procédé de distillerie. L'usine qui vient de se créer près de Rouen utilise l'acide carbonique provenant d'une distillerie située à proximité qui opère la fermentation de l'amidon par l'intermédiaire des mucors. J'ai, entre les mains, un document qui mérite d'être cité ; il donne, en effet, le prix de revient du kilogramme d'acide carbonique liquide, fabriqué par le procédé Mœus. On sait que, dans ce procédé, le gaz sortant des cuves se rend à un gazomètre, d'où une pompe l'extrait pour le faire passer à travers une série de filtres destinés a l'épurer.

Ces filtres sont formés par des cylindres contenant des matières liquides, dont la composition est tenue rigousement secrète. Finalement le gaz passe dans de l'acide sulfurique pour se dessécher et se rend aux compresseurs qui le compriment d'abord à 8 ou 10 atmosphères, puis à 70 ou 80. Le soutirage se fait dans des bouteilles en acier doux de 22 kilogrammes environ et de 13,4 l. de contenance pour 10 kilogrammes d'acide liquéfié.

Voici maintenant un devis d'installation pour liquéfier 3 000 kilogrammes d'acide carbonique provenant des cuves de fermentation (procédé *Amylo*).

1 gazomètre de 500 à 800 hectolitres	5 000 francs
2 jeux de pompes à liquéfier	40 000 »
2 batteries de filtres	16 000 »
Tuyauterie et robinetterie	4 000 »
Licence (procédé Mœus)	40 000 »
Courroies	800 »
8 000 bouteilles à 30 francs	240 000 »
Total	345 800 francs

La force motrice nécessaire à une telle usine est de 20 à 25 chevaux ; la consommation d'eau est de 80 à 90 hectolitres à l'heure.

On peut admettre que l'installation coûte 400 000 francs.

Le prix de revient sur trois cents jours par an est donc :

Intérêts et amortissements	60 000 francs
600 tonnes de charbon à 30 francs	18 000 »
Main d'œuvre : 6 hommes à 3 francs	5480 »
Ingrédients divers	7 000 »
Total	90 480 francs

Une telle usine fait 3 000 × 300 = 900 000 kilogrammes d'acide carbonique liquide.

Le prix de revient est donc : $\frac{90\,480}{900\,000}$ = 0 fr. 10 le kilogramme.

Mais il faut bien observer que si la distillerie fabrique elle-même l'acide carbonique liquide, il n'y a pas à compter la force motrice, puisqu'ordinairement on dirige tous les échappements vers la colonne à distiller ou vers le rectificateur.

Le prix de revient dans ce cas sera donc $\frac{90\,480 - 18\,000}{900\,000} = \frac{72\,480}{900\,000}$ = 0 fr. 08.

En admettant comme prix de vente du kilogramme 0 fr. 50, ce qui est plutôt faible, le bénéfice serait de 900 000 × 0,40 = 360 000 francs.

Les débouchés réservés à l'acide carbonique liquide sont fort importants ; je les énumérerai par ordre d'importance :

1° Le soutirage de la bière dans les cafés ; 2° La fabrication des eaux gazeuses et minérales ; 3° La fabrication des sodas et limonades ; 4° La fabrication des vins de champagne ; 5° La mise en bouteille de la bière en brasserie ; 6° Dans la même industrie, pour l'opération du bondonnement, qui consiste à bonifier la bière, au moment de la fermeture du tonneau, en lui ajoutant un peu d'acide carbonique ; 7° La production du froid ; 8° En médecine, pour divers traitements.

Enfin, on doit signaler que l'on a essayé d'utiliser l'acide carbonique liquide pour la conservation des denrées alimentaires, pour opérer des moulages sous forte pression, et même comme force motrice.

Sulfure de carbone. — La production de la France en sulfure de carbone a été de 5 200 tonnes en 1899 ; elle est certainement en décroissance, ce qui d'ailleurs s'explique facilement, puisque la grosse consommation de ce produit est faite par la vigne malade et que l'emploi des plants américains augmente considérablement.

Le sulfure de carbone est encore employé pour l'extraction des graisses et corps gras, pour la vulcanisation du caoutchouc, pour l'extraction de la paraffine et de quelques parfums.

Les fabricants sont :

1° Dans la région parisienne : *M. Deiss* à Saint-Denis ; 2° Dans le Nord-Ouest : une usine au Petit-Quévilly ; 3° Dans le Centre : la *Société des Sulfures des Carbone du Centre* à Lyon-la-Mouche ; 4° Dans le Sud-Est, la *Société Marseillaise de Sulfure de Carbone* (Ancienne usine Edouard Deiss), aux Chartreux, près Marseille ; 5° Dans le Sud-Ouest, la *Société du Sulfure de Carbone de l'Alba*, à Bergerac.

Acide borique et Borax. — La fabrication de ces deux importants produits est dans un état prospère en France. L'Angleterre a eu, jusque vers 1867, le monopole de l'acide borique pour le monde entier ; aussi avait-elle pu, comme l'a fait remarquer M. Troost dans son rapport sur l'Exposition de 1878, élever presque subitement le prix de la tonne de 1800 francs à 2 800 francs.

Jusqu'alors la seule source connue d'acide borique était les suffioni de Toscane. Mais M. Desmazures découvrit, en Asie-Mineure, des mines importantes de borate de chaux. C'est alors que fut créée l'usine de Maisons-Laffite et l'on vit le prix du borax baisser jusqu'à 800 francs la tonne.

Les fabricants d'acide borique et de borax sont :

1° La *Borax Cie Ltd*, à Maisons-Laffite ; 2° Les *Etablissements Malétra*, au Petit-Quévilly ; 3° La *Société Lyonnaise des Mines et Usines de Borax*, à Lyon-la-Mouche ; 4° *M. Victor Vernier*, à Lyon ; 5° La maison *Chenal-Douilhet*, à Billancourt (acide borique, seulement).

La production totale en borax est de 3 500 tonnes, dont 2 000 tonnes produites par la région parisienne seule. La production en acide borique est de 1250 tonnes.

Les exportations et les importations durant ces dernières années, ont été les suivantes (en tonnes).

Années	Acide borique		Borax		Années	Acide borique		Borax	
	Importations	Exportations	Importations	Exportations		Importations	Exportations	Importations	Exportations
1889	213	151	688	334	1894	478	48	538	360
1890	277	79	564	469	1895	388	73	443	255
1891	307	59	65	608	1896	513	93	255	392
1892	450	58	175	596	1897	521	136	263	452
1893	556	20	225	295	1898	356	227	121	675

2° PRODUITS INDUSTRIELS DÉRIVANT DES MÉTAUX

Potasse, Carbonate, Chlorure et Sulfate de Potassium. — L'industrie de la potasse est complètement localisée dans le département du Nord ; les quantités fabriquées en Bretagne sont insignifiantes ; seules la Compagnie d'Alais et de la Camargue et la Compagnie des Produits Chimiques du Midi produisent quelques quantités de chlorure de potassium.

En dehors des eaux de la mer, il y a, en France, deux autres sources de sels de potassium : les vinasses de betterave, d'une part ; le suint de mouton, d'autre part. Je n'ai pu, malgré des démarches réitérées, obtenir des chiffres, même vagues, pour la production par le suint de mouton ; les peigneurs de laine, outre qu'ils sont très nombreux, ne veulent rien dire.

Mais j'ai pu avoir des chiffres très précis pour les fabriques qui utilisent les vinasses de betterave ; voici leur production en 1899 :

Potasse raffinée	2 200 tonnes.
» caustique	4 800 »
» hydratée	6 400 »
Soude de potasserie (carbonate de soude)	2520 »
Sulfate de potassium . . . . }	5 500 »
Chlorure de potassium . . . . }	

Les principaux fabricants sont :

Dans le département du Nord, *MM. Delaune et Cie*, à Séclin; l'*usine de Croix* (elle ne produit pas la potasse brute, elle la transforme seulement), la maison *Villette*, à Lille ; la maison *Waché Locoge*, qui a cessé sa fabrication depuis.

Dans le département du Pas-de-Calais, la maison *Lesage-Montagne*, à Rœux.

Dans le département de la Somme, *M. Savary*, à Nesle.

Dans le département de l'Aisne, la maison *Dècle*, à Rocourt.

Le chlorure de potassium est également préparé par les deux usines de la Méditerranée, qui en font 2 300 tonnes.

Les débouchés offerts aux sels de potassium sont extrêmement importants ;

Le carbonate de potasse et la potasse sont demandés en très grandes quantités par la savonnerie, la cristallerie et la verrerie. Le sulfate et le chlorure sont consommés comme engrais ; le premier sert dans la fabrication de l'alun de potasse ; le second, dans la préparation du salpêtre.

Voici le tableau comparatif de nos importations et de nos exportations de potasse et de carbonate de potasse (en tonnes).

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	15 250	3 228	1894	12 464	821
1890	14 130	2 135	1895	15 667	796
1891	14 190	1 654	1896	16 085	1 526
1892	14 196	2 280	1897	14 385	1 769
1893	15 475	738	1898	11 659	1 091

Nitrate de potasse. — Ce produit est obtenu par double décomposition entre le nitrate de soude et le chlorure de potassium.

Deux usines préparent ce produit pour la vente ; l'une est située à Auby (Nord) et relève de la maison *Schintz et Cie* de Liverpool, l'autre se trouve à Bordeaux et appartient à *M. Brun.*

Ces deux usines en font 1 800 tonnes.

Mais il y a en plus les poudrières de l'Etat, qui, cependant, n'en ont pas fabriqué en 1899 ; elles se sont contentées de raffiner le produit commercial.

Bromure et iodure de potassium. — Le bromure et l'iodure de potassium sont principalement fabriqués dans la région parisienne et un peu en Bretagne.

Principaux fabricants pour la région parisienne : la maison *Rocques*, la *Pharmacie Centrale* à son usine de Saint-Denis, *MM. Poulenc*, à leurs usines d'Ivry et de Montreuil-sous-Bois, la maison *Chenal-Douilhet* à son usine de Billancourt, etc... En Bretagne, les fabricants d'iode font également un peu d'iodure et de bromure.

La production totale de la France est de 60 tonnes de bromure et de 40 d'iodure.

Ces deux produits sont très employés en médecine et en photographie, ainsi que pour la préparation des autres bromures et iodures, tels que ceux de mercure et de plomb.

Sulfures, sulfites et hyposulfites alcalins. — Le monosulfure de sodium n'est absolument préparé que dans la région parisienne, par les trois maisons suivantes :

La maison *Thommeret-Gélis*, à Villeneuve-la-Garenne ; la maison *Michaux-Labarre*, à Montreuil-sous-Bois ; la maison *Rousseau*, à Pantin.

La production totale atteint 1 500 tonnes qui trouvent leur débouché dans la tannerie, pour

l'épilage des peaux. Les matières colorantes en absorbent également quelques quantités, pour la fabrication de certains colorants sulfurés.

Le foie de soufre, mélange de polysulfures, se présente sous trois qualités :

1° Le barège sodique, qui n'est composé que de sulfures de sodium ;

2° Le barège mixte, formé de sels de sodium et de potassium ;

3° Le barège potassique, dans la composition duquel n'entrent que des sulfures de potassium.

Les trois usines qui fabriquent le monosulfure de sodium produisent 300 tonnes de foie de soufre, qui sont principalement utilisées en thérapeutique.

Le sulfite neutre de sodium est fabriqué dans la région parisienne par les maisons *Thommeret-Gélis* et *Michaux-Labarre* et dans les régions du Nord et du Nord-Ouest par les *Etablissements Kuhlmann* et *Malétra*. La production totale est de 400 tonnes.

Les bisulfites sont fabriqués en beaucoup plus grandes quantités ; celui de sodium est employé pour le blanchiment de la laine, de la paille, des plumes, etc. et dans la fabrication des matières colorantes. Il sert également pour l'extraction des aldéhydes ; c'est ainsi que les fabricants de parfums artificiels, notamment de vanilline, en consomment des quantités importantes. Il en est fabriqué 800 tonnes en France.

Le bisulfite de potassium ne sert guère qu'à blanchir les pailles ; pour cette opération, il est préféré à celui de sodium, car il donne une légère teinte verdâtre très demandée. On en fait 50 tonnes.

Le bisulfite de calcium est le plus important ; il est utilisé, non seulement pour le blanchiment, mais également en sucrerie, dans l'industrie des conserves alimentaires (où il sert d'anti-ferment), etc. Il en est fabriqué 1 400 tonnes.

Les usines qui font ces produits sont celles qui préparent le sulfite.

Ces maisons fabriquent également l'hyposulfite ; la production est de 850 tonnes. Je ne puis toutefois garantir absolument ce chiffre. La plus grande quantité est faite par les maisons Thommeret-Gelis et Michaux-Labarre.

Nitrite de Soude. — Ce produit, que l'on obtient par réduction du nitrate de soude par le plomb, est utilisé pour produire l'acide nitreux nécessaire à l'obtention des azoïques.

En 1899, ce produit n'était fabriqué que par la maison *Thibaut*, à Villers-Saint-Sépulcre (Oise). Elle en a fait 400 tonnes, dont un bon tiers a été consommé par la *Société des matières Colorantes de Saint-Denis* et la maison *Brigonnet et Naville*.

Depuis 1899, M. Expert-Besançon a introduit cette fabrication dans ses usines.

Silicates de Potasse et de Soude. — Ces produits, qui trouvent d'importants débouchés dans la teinture et l'impression des étoffes, dans la fabrication des savons et des lessives, le lavage des laines et surtout la silicatisation des pierres tendres, sont fabriqués par les maison suivantes :

1° Région du Nord : les *Etablissements Kuhlmann;*

2° Région du Nord-Est : M. *Ancel*, à Rosières-aux-Salines (Meurthe-et-Moselle) ;

3° Région du Centre : la maison *Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.*

Depuis 1899, d'autres maisons ont créé cette fabrication.

La production a été, en 1899, de 3 750 tonnes de silicate de soude et 1 250 tonnes de silicate de potasse.

Voici, de plus, les variations de notre commerce extérieur pour l'ensemble de ces produits (en tonnes) :

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	324	403	1894	639	255
1890	389	493	1895	499	161
1891	507	357	1896	324	204
1892	491	256	1897	298	289
1893	663	183	1898	214	163

On voit que les exportations ont été en diminuant progressivement durant ces dernières années, nos importations ne variant pas énormément.

Cyanures, Ferrocyanures, Ferricyanures et Sulfocyanures Alcalins. — J'arrive ici, à l'une des parties les plus intéressantes de la petite industrie chimique et l'on me permettra d'y insister, en donnant, d'une façon aussi précise que possible, l'état actuel de ces fabrications pour le monde entier.

Je parlerai d'abord des procédés employés dans la préparation de ces produits. Le procédé utilisant les vieilles matières animales est encore usité dans trois maisons allemandes et dans quelques fabriques d'Angleterre et des Etats-Unis.

Ce sont les procédés qui font la récupération des composés cyanogénés du gaz qui sont les plus employés. Celui utilisant les matières épurantes est certainement le plus répandu ; il fau t

toutefois ajouter que la récupération du cyanogène dans le gaz même se pratique, notamment en Angleterre.

Enfin une usine allemande, celle de Dessau, utilise les vinasses de betteraves, que l'on décompose au roug vif.

Le ferricyanure est préparé en oxydant le ferrocyanure par un courant de chlore.

Le sulfocyanure est obtenu par récupération dans les matières épurantes du gaz.

Enfin le cyanure est préparé surtout par le procédé de la maison *Rossler et Hasslacher* de New-York, qui consiste à traiter le ferrocyanure par le sodium métallique. Cependant le procédé utilisant l'ammoniaque, qui a été créé par la *Stassfurter Chemische Fabrik*, a donné de très bons résultats. Enfin le procédé Franck et Caro va être monté, vient-on de m'assurer, à Francfort.

Les débouchés offerts à ces différents produits sont :

Pour le ferrocyanure, la préparation du cyanure qui consomme 50 % de la production totale, la teinture du coton et surtout de la soie, qu'il bleuit et charge, enfin la cémentation des outils et la fabrication de certaines couleurs.

Pour le ferricyanure, la confection des papiers spéciaux pour *bleus*.

Pour le sulfocyanure, la fabrication du sulfocyanure de cuivre, qui sert comme peinture sous-marine, la préparation des sulfocyanures d'étain et d'alumine, employés comme mordants. Enfin, pour le cyanure, son emploi dans l'extraction de l'or, qui a fait toute l'importance de cette industrie, la dorure, la galvanoplastie.

Voici maintenant la statistique des usines pour la France.

Fabricants de ferrocyanure. — M. *Camille Arnoul* à Saint-Ouen-l'Aumône (Seine-et-Oise), l'*Administration des Mines de Bouxwiller*, à Laneuveville devant Nancy (Meurthe et Moselle) ; la *Société des Produits Chimiques et Engrais de Birambits*, à Bègles, près Bordeaux ; la *Société Nantaise des Produits Chimiques*, à la Morinière, près Nantes ; *West* à la Trinité de Réville, (Eure) ; M. *Dubois* à Marseille ; M. *Gillet* à Lyon. En tout sept fabriques.

En Allemagne et Autriche, il y en a onze ; en Angleterre, six ou sept dont deux très importantes, la Compagnie du Gaz de Londres et l'ancienne Société Hulett de Glasgow ; en Hollande et Belgique, six fabriques.

Fabricants de Cyanure. — La maison *Tétard* à Gennevilliers (Seine) ; *l'administration des Mines de Bouxwiller*, la maison *Dubois*, à Marseille.

Je tiens de source sûre qu'une usine — je ne veux pas préciser — va se créer en France, probablement à Aubervilliers, qui emploiera le procédé de la *Stassfurter Chemische Fabrik*. En tout trois usines.

En Allemagne quatre fabricants ; en Angleterre, deux principaux.

Production. — Voici la production pour le monde entier en 1899.

Ferrocyanure :	France	1 500 tonnes
	Allemagne et Autriche	4 000 »
	Angleterre	3 000 »
	Belgique et Hollande	500 »
	États-Unis	1 500 »
	Total	10 500 tonnes
Cyanure :	France	250 tonnes
	Allemagne	1 500 »
	Angleterre	2 000 »
	États-Unis	1 500 »
	Total	5 250 tonnes

Le prix de revient du ferrocyanure de potassium peut être évalué comme suit, pour 100 kilogrammes :

Charbon	30 kilogrammes	10,00 fr.
Chaux	15 »	2,00
Chlorure et carbonate de potassium	90 »	35,00
Acides (pour l'épuration)	5 »	2,50
Matières épurantes	1 tonne	60,00
Main-d'œuvre		10,00
Frais généraux		5,00
Entretien		2,50
Loyer		2,50
Emballage		2,00
Frais de direction		2,00
Intérêt du capital		2,00
Total		135,50 fr.

Les frais généraux et autres chiffres variables sont donnés pour une usine produisant 800 tonnes par jour.

Le prix de revient de 100 kilogrammes de cyanure est facile à calculer ; il faut 125 kilogrammes de ferrocyanure pour avoir 100 kilogrammes de cyanure et on évalue à 75 francs les frais de transformation. On atteint ainsi le chiffre de 245 francs.

Le tableau suivant résume notre commerce extérieur pour le ferrocyanure (en tonnes).

Pays de provenance	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898
1° Importations : Angleterre	85	48	62	69	51	40	77	49	29	8
Allemagne	»	»	»	»	»	»	»	»	8	7
Belgique	0,06	0,04	0,01	0,3	0,3	9	0,2	6	»	»
Autres pays	63	34	11	14	16	0,7	16	33	0,3	0,2
Total	148	82	73	83	67	50	93	88	37	15
2° Exportations totales	15	58	118	64	119	146	79	84	234	439

On voit que nos exportations ont crû d'une façon extrêmement rapide. Elles sont surtout dirigées vers les Etats-Unis où l'on opère la transformation du ferrocyanure en cyanure.

Les exportations allemandes sont plus fortes que les nôtres ; elles dépassent 650 tonnes, dont une soixantaine pour la Russie qui ne fabrique pas de ferrocyanure,

En résumé, l'on voit que l'industrie du ferrocyanure est très prospère en France ; la fabrication du cyanure peut prendre encore de l'extension, ce qui ne saurait tarder.

Chlorate de Potassium. — Le chlorate de potassium est produit par quatre usines, à savoir : l'usine de Saint-Michel de Maurienne, à la *Société d'Electrochimie ;* l'usine de Cheddes (Haute-Savoie) à MM. *Bergès, Corbin et Cie*, la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Chauny ; la *Société des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*. Les deux premières usines emploient des procédés électrolytiques ; la première utilise le procédé Gall et de Montlaur découvert en 1886.

En 1899, la production de chlorate de potassium a été de 3 850 tonnes se partageant en :

3 000 fabriquées par les deux usines électrolytiques
850 fabriquées par les deux usines utilisant l'ancien procédé.

Les usines électrolytiques pourraient produire, à elles seules, 4 500 tonnes.

Les importations et les exportations montrent dans quelle excellente situation se trouve cette fabrication en France :

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	170 tonnes	6 tonnes	1894	361 tonnes	16 tonnes
1890	114 »	1 »	1895	768 »	4 »
1891	216 »	2 »	1896	544 »	15 »
1892	110 »	12 »	1897	844 »	0 »
1893	119 »	24 »	1898	1 023 »	0 »

Permanganate de Potassium. — Trois usines produisent en France ce composé, qui est très employé soit comme oxydant, soit comme antiseptique ; ce sont :

1° La maison *Fœrster* au Havre ;

2° La *Société des Mines de Bouxwiller*, à Laneuveville-devant-Nancy ;

3° La *Société d'Electro-Chimie* à Saint-Michel-de-Maurienne. Deux de ces usines produisent l'oxydation du manganate par électrolyse.

La production totale a été de 165 tonnes en 1899.

Nitrate de Strontium. — Les sels de strontium ne sont fabriqués, à ma connaissance, que par la maison Bardot à Vaugirard, qui fait environ 10 tonnes de nitrate.

On emploie les sels de strontium en sucrerie et dans la confection de certaines pièces d'artifice.

Sels de magnésium. — Les sels de magnésium industriels sont principalement l'oxyde, le sulfate et le carbonate.

La magnésie et le carbonate sont produits par la Pharmacie Centrale à son usine de Saint-Denis et par la maison *Lafin-Dallier* au Mans. La production totale de est 80 tonnes de carbonate de magnésie et de 20 tonnes de magnésie calcinée.

Le sulfate est produit par les maisons précédentes et par les deux *Sociétés de Produits Chimiques du Midi et d'Alais et de la Camargue*. L'on m'a assuré que la production était d'environ 1 000 tonnes ; mais je n'ai, sur ce point, aucune donnée précise.

Voici le tableau qui résume les importations et les exportations du sulfate et qui montre que les importations sont bien supérieures aux exportations (en tonnes).

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	234	314	1894	290	537
1890	223	639	1895	224	974
1891	251	594	1896	189	997
1892	295	821	1897	204	1 119
1893	284	860	1898	122	1 064

Sels de zinc. — L'oxyde de zinc est fabriqué en France :

1° Dans la région parisienne, par la *Société de la Vieille-Montagne* à son usine de Levallois-Perret et par la *Compagnie des Usines de Grenelle.*

2° Dans la région du Nord, par la *Société des Mines de Malfidano* à Noyelles-Godault (Pas-de-Calais).

3° Dans la région du Centre, par l'usine de *M. Bruzon*, près de Tours.

4° Dans la région du Sud-Ouest, par la *Société des Blancs de zinc de la Méditerranée.*

La production totale a été, en 1899, de 4300 tonnes. Ce produit est consommé par la peinture et par la fabrication de certaines peintures vernissées, genre ripolin, dans la préparation du caoutchouc, de la poudre de riz, du celluloïd et du pégamoïd, des allumettes, etc.

Dans le chiffre que je viens de donner, n'entre pas la production de l'usine de Montdidier, qui est entrée en fonctionnement depuis 1899.

Il est bon de signaler un produit connu sous le nom de lithopone et qui remplace l'oxyde dans un certain nombre de ses applications ; le lithopone, qui est fabriqué dans diverses usines de l'Aisne, notamment, est formé de 33 °/₀ parties de sulfure de zinc et de 67 parties de sulfate de baryum.

Le sulfate de zinc est préparé par un grand nombre d'usines ; cependant il faut citer les Etablissements Kuhlmann et la maison Delval et Pascalis, cette dernière appartenant à la région parisienne. La production totale de la France en sulfate de zinc est de 400 tonnes.

Sels de fer. — Le principal sel de fer, au point de vue industriel, est le sulfate ferreux. — Il est fabriqué en France :

1° Par quatre usines des environs de Paris, qui en font 5 000 tonnes (entre autres, l'usine de Creil).

2° Dans la région du Nord, par les *Etablissements Kuhlmann*, *Saint-Gobain* à Chauny, *M. Moreau*, et par trois fabricants d'aluns de l'Aisne : *MM. Lacarrière*, *Margueritte de la Charbonny* et la *Société des Cendrières de Chailvet.*

Ces six usines en font 13 000 tonnes.

3° Dans le Nord-Ouest, par les *Etablissements Malétra*, la maison *Ullern-Chapmann*, la maison *Lazare-Weiller* (au Havre). Ces trois usines en ont fait 4 500 tonnes en 1899.

4° Dans le Centre et l'Ouest, par la *Compagnie Anonyme des Forges de Châtillon, Commentry et Neuves-Maisons*, à Plaine-sur-Seine (Aube) ; la *Compagnie de Saint-Gobain*, à Saint-Fons ; la *Société des Forges de Vierzon* ; la *Compagnie des Produits Chimiques d'Hennebont* ; la maison *Kessler* à Clermond-Ferrand ; *M. Nérard* à Lyon.

Ces six usines font 5 500 tonnes.

5° Dans le Sud-Est : la *Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*, la *Compagnie des Produits Chimiques du Midi*, la *Compagnie de Marseille Lestaque* et quelques petits fabricants. La région du Sud-Est fait 1 200 tonnes.

6° Dans le Sud-Ouest, la *Compagnie de Saint-Gobain* à Marennes, qui fait 3.000 tonnes.

Cette liste des fabricants est forcément incomplète ; car un grand nombre d'usines font chaque année quelques centaines de kilos de sulfate de fer.

La production totale de la France s'élève à 32.200 tonnes.

Sels de Cuivre. — Comme pour le fer, le composé le plus intéressant est le sulfate de cuivre. — Il est produit :

1° Dans la région parisienne, par l'*usine de Creil*, le *Comptoir Lyon-Allemand* et deux autres petites usines. Ces quatre usines produisent 800 tonnes.

2° Dans les régions du Nord et du Nord-Ouest, par les *Etablissements Kuhlmann et Maletra* qui en font 1700 tonnes.

3° Dans la région du Sud-Est, par la *Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*, la *Compagnie des Produits Chimiques du Midi*, et la *Société des Cuivres de France* à Avignon. Ces trois usines en font 5 500 tonnes.

4° Dans la région du Sud-Ouest, la *Compagnie de Saint-Gobain* à Marennes, qui en fait 500 tonnes.

Total pour la France 10 usines ayant fait, en 1899, 8 500 tonnes de sulfate de cuivre.

Le tableau suivant résume les importations et exportations pour les sulfates de cuivre et de fer :

Années	Sulfate de fer		Sulfate de cuivre	
	Exportations	Importations	Exportations	Importations
1889	1 337	878	308	13 500
1890	1 790	1 230	710	23 400
1891	1 737	4 280	549	15 800
1892	1 565	6 960	470	16 400
1893	1 549	7 746	522	17 700
1894	1 480	4 725	820	18 600
1895	1 665	3 882	1 078	24 400
1896	1 748	3 086	1 390	33 800
1897	1 509	1 353	1 178	30 100
1898	760	807	1 172	24 562

L'on voit que si notre consommation en sulfate de fer est à peu près égale à notre production, celle du sulfate de cuivre est bien supérieure à ce que produisent nos usines.

Sels d'aluminium. — Les aluns et le sulfate d'aluminium sont fabriqués en France :

1° Dans la région parisienne, par la *Société des Matières Colorantes de Saint-Denis* et la maison *Chalas* à Aubervilliers, qui font 1 200 tonnes d'Alun. La première de ces usines fait l'alun de potasse par le procédé dit de l'*alun romain*, c'est-à-dire en partant de l'alunite ; la maison Chalas fait l'alun de soude en transformant la bauxite en sulfate d'aluminium et en ajoutant du sulfate de potassium. Ces deux usines font 1500 tonnes de sulfate d'alumine.

2° Dans les régions du Nord et du Nord-Ouest, par la *Société Anonyme de Chailvet et Royancourt* (Aisne), la maison *Lacarrière* à Noyon (Aisne) et la *Compagnie de l'Alun-Romain* à Lescure (Seine-Inférieure).

Les deux premières de ces usines traitent les shistes alumino-pyriteux dont ils produisent l'oxydation à l'air ; ils retirent du sulfate de fer et du sulfate d'alumine. La troisième emploie le procédé de l'alunite. Ces trois usines font 4 200 tonnes d'alun de potasse.

Il faut y ajouter la maison *Margueritte-de la Charbonny*, qui fait à Urcel (Aisne) 1 500 tonnes d'alun d'ammoniaque.

3° Dans les régions du Centre et de l'Ouest, par la maison *Kessler* et la *Société des produits chimiques de Landerneau* qui font du sulfate d'alumine seulement.

4° Dans la région du Sud-Est, par *M. Thomas* à Avignon et l'usine de *Montpellier* qui font 2.000 tonnes d'alun de soude.

Total : 8 usines faisant 8900 tonnes d'alun. Quant à la production totale du sulfate d'alumine, elle peut être évaluée à 10 700 tonnes.

Le tableau suivant résume notre commerce extérieur pour les aluns et le sulfate d'aluminium en tonnes :

Années	Exportations	Importations	Années	Exportations	Importations
1889	1 340	2 601	1894	314	723
1890	852	1 949	1895	214	1 539
1891	855	2 906	1896	183	1 865
1892	570	1 417	1897	190	2 298
1893	444	837	1898	102	1 999

Les importations en sulfate d'alumine sont bien supérieures à celles des aluns ; c'est ainsi que dans le chiffre de 1898, il entre 1 973 tonnes de sulfate d'alumine, qui proviennent surtout de Belgique et d'Angleterre.

Sous-nitrate de bismuth. — Ce composé est préparé par des usines de la région parisienne, *MM. Chenal-Douilhet* ; *Poulenc* ; *Dubosc* ; la *Pharmacie Centrale*, etc.

La production totale est de 30 tonnes.

Sels d'étain. — Les principaux sont le bichlorure et le tétrachlorure.

Le premier est fabriqué principalement par *M. Bardot* à Paris et par les *Etablissements Malétra*. La production est d'environ 125 tonnes.

Le tétrachlorure d'étain, qui a été longtemps le monopole des industriels lyonnais, est fabriqué :

1° Dans la région parisienne, par la maison *Bardot.*

2° Dans la région du Centre, par cinq ou six fabricants de Lyon et de Saint-Etienne.

La production totale serait, nous assure-t-on, de 6 500 tonnes.

Sels de plomb. — La céruse est produite en France :

1° Dans la région parisienne, par la maison *Expert-Besançon*, à Paris même.

2° Dans la région du Nord, par les maisons *Expert-Besançon*, *Théodore Lefebvre*, *Bériot*, *Brabant*, *Veuve Pérus*, *Vilette*, à Lille ou dans ses environs et par la *Société Anonyme française pour la fabrication des Céruses*, à Saint-Waast-Bavay (Nord).

Ces huit usines produisent 19 000 tonnes de céruse.

3° Dans le Centre, la maison *Bruzon et Cie*, à Tours.

4° Dans le Nord-Est, les maisons *Prat* et de *Montluc* à Bar-le-Duc (Meuse).

5° Dans le Sud Est, deux usines à Marseille.

Pour ces trois dernières régions, la production est de 3000 tonnes. Total pour la France : 13 usines produisant 22 000 tonnes.

Toutes ces usines emploient le procédé hollandais, à l'exception de celle de Bavai qui travaille par précipitation. Il y avait une usine à Nantes qui employait un procédé analogue et qui ne fonctionne plus.

Le minium est préparé par :

1° Dans la région parisienne : la maison Expert-Besançon à Paris, et la maison Thibaut, à Villers Saint-Sépulchre (Oise). Ces deux usines font 2 200 tonnes.

2° Dans la région du Nord, les maisons *Expert-Besançon* et *Villette*, qui en font 1.000 tonnes.

3° Dans le Centre, l'usine de *MM. Bruzon et Cie.*

4° Dans l'Ouest, l'usine de Couëron, à la *Société des Mines de Pontgibaud.*

5° Dans l'Est, *Despaigne*, Poissons (Haute-Marne).

Ces trois usines produisent 3.300 tonnes.

6° Dans le Sud-Est, deux usines à Marseille, dont l'une à *MM. Faure et Gautier*

Ces deux dernières produisent 800 tonnes.

Total : 9 usines produisant 7 300 tonnes.

Sels de mercure. — Le calomel est fait par deux usines de la région parisienne : la maison *Bardot* et la *Pharmacie Centrale*. La production est de 10 tonnes.

Quant au sublimé, je crois savoir qu'il n'est fait en France que par la maison *Bardot*, qui en produit 3 tonnes. L'excès nous vient d'Italie.

Sels d'argent, d'or et de Platine. — Ces produits sont faits en France par le *Comptoir Lyon-Allemand*, les maisons *Target et Caplain.*

Il est fait 25 tonnes de nitrate d'argent, 240 kilos de chlorure d'or et 10 kilos de chloroplatinite de potassium. On a fabriqué également, en 1899, 300 grammes de chlorure de palladium.

Conclusions. — J'ai résumé dans le tableau des pages 88 et 89 les données de cette étude.

Ce tableau montre que la grande industrie et les engrais sont extrêmement prospères ; il en est de même d'un certain nombre de petits produits ; toutefois il faut bien reconnaître qu'il y a des vides extrêmement importants ; c'est ainsi qu'il n'est pas fabriqué en France de chromates et de bichromates. De même certaines industries ne suffisent pas à notre consommation.

Les causes de cet état de choses seraient trop longues à analyser ici et sortiraient de la tâche que je me suis assignée. Elle aura été remplie, si j'ai pu démontrer que l'Industrie des Produits chimiques inorganiques est encore prospère en France.

En terminant, je rappellerai que je n'ai pas eu la prétention de donner une statistique mathématiquement exacte, mais bien des chiffres suffisamment précis pour que l'on ait une idée nette de ce qu'est cette partie de notre Industrie chimique.

Qu'il me soit permis d'adresser mes plus sincères remerciements à tous ceux qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail : à M. Buquet, directeur de l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, à M. Lauth, directeur de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles, aux directeurs de nos grandes Sociétés chimiques, aux plus importants courtiers en produits chimiques de la place de Paris.

SUR LA DÉTERMINATION DE L'INDICE D'IODE ABSOLU (INTERNE) DES SUBSTANCES GRASSES

Par MM. **Tortelli** et **R. Ruggéri**

La détermination du pouvoir absorbant que dénotent pour l'iode les acides gras liquides extraits d'une huile ou d'une graisse concrète est la dernière des constantes chimiques que l'on est arrivé à établir comme utiles dans l'investigation des matières grasses.

Toutefois cette constante, que nous proposons aujourd'hui d'appeler « *indice d'iode absolu* » d'une huile ou d'une graisse (1), n'a pas encore rencontré la faveur des analystes, bien qu'elle ait été étudiée par de nombreux chimistes depuis plus de dix ans. La première méthode qui avait été donnée pour la déterminer était vraiment très peu précise, d'où son peu d'intérêt pour les études ; mais ce qui lui nuisit certainement davantage, ce fut les résultats très différents qu'obtinrent plusieurs expérimentateurs ; soit qu'ils aient opéré de manière différente l'un de l'autre, soit qu'ils aient opéré sur des matières impures, tant est qu'il parut impossible d'arriver à des résultats constants au moyen de cette détermination.

Cependant, pour nous, il n'y a pas le moindre doute que l'indice d'iode absolu est une constante digne de beaucoup de considération et que, appliquée par une méthode convenable, elle est certaine, et destinée à prendre une place de premier ordre dans l'analyse des graisses.

La détermination de l'indice d'iode absolu a été trouvée et utilisée par J. Muter et C. de Koningh (2) qui la proposèrent comme apte à établir la quantité d'huile de coton ajoutée à un saindoux donné, en séparant précisément les acides gras liquides des acides solides grâce à l'action de l'éther sur les sels respectifs de plomb, puis en titrant les acides séparés avec un alcali décinormal et en en déterminant le pouvoir absorbant pour l'iode.

Cette première méthode comportait effectivement beaucoup de causes d'erreurs et de discordances, dont une des principales était une trop longue exposition du savon plombique et ensuite des acides gras liquides qui en étaient séparés à l'action oxydante de l'oxygène de l'air ; de telle sorte qu'on ne pouvait obtenir que des chiffres trop faibles et rarement identiques pour deux déterminations faites sur une même graisse. Toutefois les auteurs, en se servant de cette méthode, étaient arrivés à établir certains *indices d'iode absolus* ou indices des acides gras liquides :

Pour le suif.	= 90
Pour le saindoux	= 93
Pour l'huile de coton	= 135

A. v. Asböth (3), en répétant cette méthode de la manière indiquée par ses auteurs, en confirmait complètement les résultats ; c'est-à-dire qu'il trouvait, lui aussi, 93,66 pour le saindoux et 135 pour l'huile de coton ; et de là, il était amené à établir des limites pour la recherche des sophistications des saindoux, pour lesquels il arrivait à attribuer à ces chiffres une valeur vraiment excessive.

Voici ensuite E. Dieterich (4) qui, usant, dit-il, de la même méthode de Muter, obtient à peu près les mêmes chiffres pour le saindoux, tandis qu'il trouve une absorption de 112,6 au lieu de 135 pour l'huile de coton, chiffre certainement erroné et dû probablement à l'emploi d'une huile de coton impure.

---

(1) Wallenstein et Finck proposaient d'appeler la nouvelle constante « indice d'iode interne ». Cette dénomination, vraiment impropre, fut mal accueillie, et beaucoup de chimistes voulurent la remplacer par cette autre : « indice de l'acide oléique », dénomination non seulement plus impropre que la première, mais tout à fait erronée, vu que l'acide oléique n'est pas le seul composant des huiles qui absorbent l'iode, et que, au contraire, il n'absorbe qu'une faible partie de ce qu'absorbe effectivement la totalité des « acides gras liquides. »

La dénomination que nous proposons pour la nouvelle constante « *indice d'iode absolu* » nous paraît la plus exacte et la plus expressive, en réservant pour la constante d'iode obtenue pour l'huile ou la graisse la dénomination d' « *indice d'iode relatif* » ou « *indice de Hübl* » ou même simplement « *indice d'iode de l'huile ou de la graisse* ». En effet, parmi les substances qui composent une huile, il s'en trouve qui absorbent l'iode et d'autres qui ne l'absorbent pas ; et précisément toutes les substances qui en absorbent, à l'exclusion de toutes les autres, viennent se rassembler *dans les acides gras liquides* qu'on arrive à séparer, par notre méthode, de l'huile qu'on examine : lesquels *acides gras liquides* nous représentent, par conséquent, par rapport à l'indice d'iode, toute la partie vraiment active et absorbante que peut renfermer l'huile ou la graisse en essai.

(2) *The analyst* : 1889, 14, p. 61-65.

(3) *Chem. Zeitung* : 1890, 14, p. 93.

(4) » (Rep.) : 1890, p. 147.

Un peu plus tard, J. Wallenstein et H. Finck (1) reprenaient la méthode de Muter et de Koningh et en amélioraient la marche générale, spécialement en ceci, que, recourant aux gaz hydrogène et anhydride carbonique, ils cherchaient à empêcher l'action oxydante de l'air, soit dans le savon de plomb au moment de son extraction par l'éther, soit dans les acides gras liquides pendant leur dessiccation. Et vraiment cette méthode réussissait beaucoup mieux que la précédente, comme en témoignent les chiffres ci-dessous obtenus par Wallenstein et Finck en l'appliquant :

Pour les saindoux européens.	95,2 à 96,6
Pour le saindoux américain	104,5
Pour l'huile de coton	147,1 à 148,2

Plus récemment, V. Raumer (2) fit une étude approfondie de la méthode de Wallenstein, dont il confirma en définitive les résultats, bien qu'avec cette méthode, par lui légèrement modifiée, il obtint généralement des chiffres inférieurs à ceux de Wallenstein et Finck, particulièrement pour l'huile de coton.

Mais, plus récemment encore, voici Bömer (3) qui, en suivant, dit-il, exactement la méthode de Wallenstein, aurait trouvé pour les saindoux américains jusqu'à 104,9, chiffre tellement élevé que, par cette méthode, ni ses auteurs eux-mêmes, ni d'autres, nous compris, ne l'ont jamais obtenu, tandis qu'il serait arrivé pour l'huile de coton à des chiffres bien plus bas que ceux de Wallenstein, soit 139,7-140,2-141,9 et dans un seul cas comme maximum 144,5.

Ces différences dans les résultats doivent provenir, sinon complètement, du moins en grande partie de la méthode de Wallenstein, dans laquelle il y a, selon nous, deux inconvénients qui doivent amener presque toujours de notables différences dans les résultats.

D'abord on opère le traitement par l'éther du savon de plomb des acides gras à une température qui n'est ni constante, ni fixe, tant il est vrai qu'elle varie avec les saisons de l'année : en second lieu, on traite une quantité trop réduite de substance (3 grammes), ce qui rend très sensibles dans les résultats définitifs les plus petites erreurs d'opération et ne permet pas d'éviter complètement une légère oxydation des acides gras liquides pendant le traitement, tout en prenant toutes les précautions recommandées par les auteurs ; l'une d'elles consiste à faire digérer à froid, pendant une nuit, dans l'éther, le savon de plomb des acides gras dans une atmosphère d'hydrogène, ce que, dans d'autres conditions, on peut aisément éviter de faire sans le moindre préjudice (4).

A notre avis, ces deux causes d'erreurs sont vraiment la raison première non seulement des divergences notables vérifiées dans les résultats obtenus par les divers chimistes qui ont employé la méthode Wallenstein et Finck, mais aussi la cause de ce fait, qu'un même opérateur est arrivé, par cette méthode, à de telles oscillations dans les résultats qu'on trouve justifiée la grave observation de Bömer « qu'il n'est pas permis de compter sur des résultats suffisamment concordants d'après cette méthode et en opérant sur une seule et même substance grasse. »

Et de là, croyons-nous, est venu le peu d'usage de la constante de l'*indice d'iode absolu*, et le peu de confiance que, maintenant encore, et assez généralement, on prête à l'utilité effective de cette détermination : tandis que la préférence se reporte sur d'autres moyens de recherche beaucoup moins sensibles et efficaces, comme celui des substances non saponificables, cholestérine et phitostérine.

Nous sommes au contraire convaincus de toute la valeur de cette constante : c'est pourquoi, après avoir reconnu les causes qui rendent incertaine la méthode de Wallenstein, nous avons réussi à y remédier en appliquant, par exemple, à la détermination de l'indice d'iode absolu des matières grasses, liquides et concrètes, la même méthode que nous avons employée pour la recherche des huiles de coton, de sésame et d'arachides dans les mélanges (5). En effet, par cette méthode légèrement modifiée et appropriée, on arrive en une seule fois, d'abord à la recherche ci-dessus indiquée, puis à la détermination de l'*indice d'iode absolu* d'une huile ou graisse quelconque, et cela d'une façon simple et expéditive, telle qu'on ne l'avait jamais faite, et avec une exactitude plus certaine et une constance plus absolue dans les résultats.

Voici la manière dont nous appliquons la méthode.

On saponifie environ 20 grammes de l'huile (ou graisse) à essayer avec 15 centimètres cubes de potasse à 50 % et 45 centimètres cubes d'alcool à 95° dans un petit ballon de la capacité de 250 centimètres cubes. Après vingt minutes environ, la saponification est accomplie. Alors on neutralise l'excès de potasse avec de l'acide acétique à 10 %, après avoir, au préalable, ajouté

---

(1) *Chem. Zeitung* : 1894, p. 1189.
(2) *Zeits. f. angew. Chemie* : 1897, p. 210 et 247.
(3) *Zeits. f. Unters.-Genussmitt* : 1898, p. 532.
(4) L'extraction totale des sels compacts de plomb par l'éther est assez difficile à froid, tandis qu'elle est facile et complète à chaud.
(5) *Moniteur scientifique*, 1898, p. 725.

trois ou quatre gouttes de phénolphtaléine qui sert d'indicateur, après quoi on transforme le savon potassique en savon de plomb.

A cet effet on met dans un flacon piriforme, à large ouverture, de la capacité d'un demi-litre, 300 centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb neutre à 7 %; on chauffe jusqu'à l'ébullition. puis on y verse tout le contenu du petit ballon, sous forme d'un mince filet liquide, en même temps qu'on agite sans cesse la liqueur plombique. Cela fait, on refroidit sous l'eau courante pendant dix minutes en donnant au flacon incliné un mouvement de rotation qui fixe le savon de plomb précipité sur les parois.

Ce temps écoulé, et lorsque tout le précipité s'est fixé, on décante le liquide limpide et on lave trois fois le savon de plomb avec 200 centimètres cubes d'eau chaude, mais non bouillante, chaque fois. On laisse encore refroidir, on fait bien égoutter, on enlève avec un papier-filtre les quelques grosses gouttes d'eau restées adhérentes au savon, et on ajoute dans le flacon 220 centimètres cubes d'éther.

On secoue pour détacher du verre la plus grande partie du savon, puis on fixe le flacon dans un condenseur à reflux, et l'on fait bouillir doucement pendant vingt minutes, en agitant avec précaution, de temps en temps, afin de favoriser le détachement complet des savons du verre et compléter la dissolution des savons solubles. Cela fait, on plonge le flacon dans un mélange d'eau et de glace, et l'on y maintient pendant *deux heures* à la température constante de 8-10° C. Au bout de ce temps on filtre à travers un filtre à plis, dans un petit ballon gradué de 200 centimètres cubes de capacité, à goulot étroit, que l'on remplit complètement, si besoin est, avec de l'éther pur : on bouche et on abandonne au repos pendant une nuit dans l'eau courante [1].

Le savon de plomb des acides gras solides reste sur le filtre, on le traite de la manière décrite dans le mémoire cité (*Moniteur Scient.*, 1898, page 727) pour la recherche et le dosage de l'huile d'arachide.

Le matin suivant on verse la solution éthérée, à travers un filtre à plis, du ballon taré dans un entonnoir à robinet, où on ajoute 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 %, et on agite vivement pour décomposer le savon. On laisse s'éclaircir la couche éthérée, puis on fait écouler la couche aqueuse sous-jacente, avec la plus grande partie du chlorure de plomb qui s'est précipité. On répète ce traitement avec 100 centimètres cubes du même acide chlorhydrique, puis une fois avec de l'eau légèrement acidulée (ClH) ; après quoi on lave deux fois avec de l'eau distillée (environ 100 centimètres cubes d'eau chaque fois), en prenant garde de ne pas agiter trop vivement pour ne pas retarder inutilement la séparation nette des deux couches. On transvase, de l'embouchure de l'entonnoir, la solution éthérée des acides gras liquides sur un petit filtre à plis, en recevant le liquide filtré dans un petit flacon de la capacité de 250-300 c. c. On distille le dissolvant jusqu'à laisser dans le flacon de 40 à 50 centimètres cubes de liquide, et on verse celui-ci (de manière à éviter l'écoulement des gouttes d'eau qui sont recueillies au fond du vase) dans un petit matras de 100 centimètres cubes de capacité. On plonge ce matras dans un bain-marie dont l'eau est préalablement portée à l'ébullition, et au-dessus duquel est placée une plaque de caoutchouc percée d'un trou, ayant un diamètre un peu supérieur au diamètre extérieur du col du matras, et inférieur au diamètre de la partie évasée de l'orifice du matras. Ce dernier peut donc plonger dans l'eau bouillante, sans risque d'immersion, et sans risque que la vapeur d'eau vienne effleurer l'ouverture du matras.

On laisse le matras une heure dans l'eau bouillante; pendant ce temps on fait barboter sans cesse dans le liquide un courant d'acide carbonique (qui traverse au préalable un flacon laveur à acide sulfurique), amené par un petit tube en verre, courbé à angle droit et terminé en pointe, qui touche jusqu'au fond du matras.

On essuie ensuite le matras à l'extérieur, puis, avec le même tube à acide carbonique, on aspire un peu des acides gras liquides : on rejette les premières gouttes, puis on introduit 8-15 gouttes (suivant que l'on suppose la substance essayée plus ou moins riche en huile de coton siccative) dans une petite ampoule en verre tarée. On pèse de nouveau la petite ampoule et on détermine enfin l'indice d'iode comme à l'ordinaire.

Les acides gras liquides qui restent dans le petit matras sont employés pour la recherche de l'huile de coton et de l'huile de sésame, d'après notre méthode exposée dans le mémoire indiqué [2].

En suivant cette méthode on pare aux deux inconvénients que présente le procédé Wallenstein et Finck, et on obtient des résultats plus élevés et toujours constants pour un seul et même échan tillon.

---

(1) Lorsqu'on voudra déterminer, d'après le procédé que nous suivons, l'indice d'iode, on maintiendra le contact du corps gras et de la solution d'iode pendant 5 à 6 heures. Mais quand on préfère prolonger ce contact pendant 12 heures, c'est-à-dire pendant toute la nuit, après filtration la solution éthérée limpide des acides gras liquides est versée dens un entonnoir séparateur et traitée ensuite de la même manière que nous indiquons.

(2) *Moniteur scientifique*, 1898, p. 726.

Le tableau suivant démontre l'utilité de la température constante et fixe de 8-10° C., pendant la digestion et la séparation du savon de plomb des acides gras liquides et solides, et met aussi en évidence les inconvénients des températures variables.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE DIGESTION DU SAVON DE PLOMB AVEC L'ÉTHER

Qualité de l'huile		Température de digestion °C	Indice d'iode absolu	Indice d'iode relatif
Huile d'olive		8 — 10	96,9	83,7
		15	96,2	
		20 — 22	95,8	
Huile d'arachide	Rufisque	8 — 10	103,0	83,3
		20 — 22	104,7	
	Gambier	8 — 10	106,0	84,6
		20 — 22	102,9	
Huile de coton	Winter	8 — 10	151,7	110,1
		15 — 16	147,7	
		24 — 25	145,7	
	Sommer Union	8 — 10	150,3	106,8
		15	146,5	
		22 — 23	144,4	
	Sommer Aldigé	8 — 10	149,0	107,8
		15	147,3	
		20	146,2	
		22 — 23	145,5	
		25 — 26	144,3	

Par le tableau suivant nous allons démontrer que les résultats fournis par notre méthode, même en dehors de l'influence d'une température constante, sont meilleurs que ceux qu'on peut obtenir avec la méthode de Wallenstein et Finck. Les deux méthodes sont essayées comparativement sur une série d'huiles, et toutes les deux à la même température.

Huile d'olive		Indice d'iode absolu obtenu selon la méthode Wallenstein et Finck	Indice d'iode absolu obtenu selon la méthode Tortelli et Ruggeri	Indice d'iode relatif
Huile d'olive	N° 1	92,7	97,0	81,4
	N° 2	99,4	103,5	84,0
» de sésame		130,9	134,4	108,7
» d'arachide	du commerce	116,6	123,4	93,5
	Gambier	102,9	106,0	84,5
» de coton	N° 1	144,8	148,9	107,6
	N° 2	146,2	150,8	108,4
» de maiz	N° 1	141,0	143.5	123,2
	N° 2	148,5	144,2	125,0

Nous recueillons maintenant dans les tableaux ci-après les indices d'iode absolus — à côté des indices d'iode relatifs — que la méthode sus-exposée nous a fournis avec des huiles authentiques de diverses provenances.

Nous devons rappeler que, pour effectuer la détermination de ces indices d'iode, on prenait de 0,15 à 0,28 gr. de substance, c'est-à-dire de 8 à 15 gouttes des acides gras liquides, complètement déshydratés, suivant que l'huile en essai était plus ou moins siccative : la solution d'iode employée était préparée presque toujours depuis un jour ou tout au plus depuis deux jours ; l'excès d'iode employé était de 50 % environ de la quantité totale, c'est-à-dire un excès de 100 pour 100 de la quantité d'iode absorbé ; la durée du contact des acides gras liquides avec la solution d'iode était de 5 à 6 heures.

INDICE D'IODE ABSOLU D'HUILES DE PROVENANCES DIVERSES

Provenance de l'huile	Indice d'iode absolu	Indice d'iode relatif
Huile d'olive de Ligurie (Piccone), 1re qualité, 1897	96,9	83,7
» » » 2e » »	96,9	84,2
» » » 3e » »	95,5	82,2
» » » d'*inferno* »	97,5	84,1
» » (Mela) 1re qualité, 1898	98,2	84,6
» » » 2e » 1896	98,2	84,5
» » » 3e » 1897	96,7	82,8
» » (Oneglia), 1re qualité, 1897	97,1	81,4
» » » 3e » 1898	101,5	85,4
» de Toseane, 1re qualité, 1898	97,6	80,0
» du Latium, » » 1898	98,2	82,9
» de Pouille, » » 1898	96,5	80,0
Moyenne des douze huiles d'olive italiennes	97,5	83,6
Huile d'olive d'Espagne	104,2	87,2
» »	98,2	87,8
» »	95,5	78,6
» »	101,6	84,2
» »	101,0	86,7
» »	100,2	83,5
» »	102,2	82,2
Moyenne des sept huiles d'olives espagnoles	100,4	85,5
Huile d'olive de Grèce	103,5	84,0
» de Turquie	96,3	79,1
» « *vergine* », incolore, de dix années	98,5	83,4
Huile de lin, extraite par pression à froid	179,4	201,4
» d'Italie, de 1898	176,8	193,0
» » de 1897	173,4	190,1
» *stillingia sebifera*, extraite par pression à froid	160,6	178,1
» noix, extraite par pression à froid	148,9	166,8
» caméline, extraite par pression à froid	142,4	165,4
» tournesol, » » »	137,0	154,3
» œillette » » »	137,2	149,6
» maïs, de 1897	123,3	142,2
» » de 1898	125,0	144,2
» » de 1899	124,5	143,7
Huile de coton, brute, extraite par pression à froid	105,3	147,3
» » Winter, de 1898	110,4	151,7
» » Sommer Union, de 1897	108,8	150,3
» » Sommer Aldigé, de 1898	107,8	149,0
» » du commerce, de 1897	107,9	148,9
Huile de Sésame, d'Italie, de 1898	108,7	134,4
» » du Benadir	113,7	136,3
» » Giaffa	109,5	129,4
» » Marca E	109,1	130,9
» » Marca P	108,6	131,3
» » Marca S	112,7	132,8
Huile de colza, extraite par pression à froid	102,8	124,7
» » de 1898	101,7	125,5
» » de 1896	102,2	124,2
» » très vieille, incolore	96,4	114,3
Huile de ravisson, de 1898	101,4	124,2
» cerise (noyau) extraite par pression à froid	113,2	124,7
» d'abricot (noyau) extraite par pression à froid	104,7	111,8
» » » » » »	105,2	111,5
» » » » (après 18 mois)	104,2	111,1
» pêche (noyau) extraite par pression à froid	94,8	101,9
» prune (noyau) » » »	93,3	98,6
» ricin (extra), de 1898	87,4	106,9
» d'amande douce, extra, de 1898	95,8	101,7
» d'arméline, extra, de 1898	100,0	106,5
» noisette, extraite par pression à froid	83,0	97,6
» d'arachide, extraite par nous à l'éther	92,2	122,4
» » du commerce	93,5	123,4
» » Rufisque, 1re qualité (1898)	83,3	104,7
» » » 2e » (1898)	84,1	105,5
» » Gambier, 1re qualité (1898)	84,5	106,0

Indice d'iode absolu de graisses de porc (saindoux) de provenances diverses et d'autres graisses

Qualité de la graisse		Indice d'iode absolu	Indice d'iode relatif
Saindoux Européens	du « Casentino » (Toscane)	63,6	101,1
	de Gênes	57,5	97,0
	du « Capentino »	64,0	101,8
	préparé par nous mêmes	66,4	101,0
	» » »	66,2	99,4
Saindoux Américains	du commerce	58,1	91,8
	»	65,9	104,0
	»	64,2	102,3
	»	64,7	100,9
	préparé par nous avec du *lard*	67,2	100,5
	» » de la « pancetta »	69,2	103,6
Suif de beuf préparé par nous tout récemment		40,6	93,0
Margarine « Chierichetti » Milan		48,8	92,3

Indice d'iode absolu de saindoux préparés par nous avec des graisses de différentes parties du porc

Qualité de l'huile		Indice d'iode absolu	Indice d'iode relatif
Porc de Toscane	Joue	68,0	98,2
	Echine	64,4	104,2
	Panse	66,6	105,3
	Sugna	57,2	93,3
Porc de l'Ombrie	Joue	65,9	98,0
	Echine	63,9	98,5
	Panse	67,4	99,3
Porc de Romagne	Joue	59,2	95.5
	Echine	60,5	100,6
	Panse	61,0	97,9
	Sugna	53.1	92,0
Porc du Piémont	Joue	65,6	103,3
	Echine	61,9	102,3
	Panse	69,0	104,9
	Sugna	57,4	94,0
Porc de Buenos-Ayres	Joue	59,7	100,6
	Echine	56,0	96,4
	Panse	58,2	99.1
	Sugna	54,2	92,8
Sugna	du Casentino	53,9	90,2
	de Gênes	61.1	92,2
	de Val-de-Pierle	66,3	95,9

Les simples chiffres consignés dans ces tableaux suffisent à montrer que la méthode décrite ci-dessus est destinée à trouver beaucoup d'applications importantes dans l'analyse des graisses.

Sans vouloir attacher à l'indice d'iode absolu une valeur plus grande que celle qu'il a en réalité, on ne peut nier que ce procédé repose sur des bases scientifiques. A notre avis l'indice d'iode absolu est de nature à éclairer heureusement la constitution d'un grand nombre de graisses et de leurs mélanges. Dans tous les cas, il peut être d'une utilité supérieure à celle que donne l'indice de Hübl, ou *indice d'iode relatif* d'une graisse ; tandis que, dans certains cas particuliers, dans l'analyse des saindoux par exemple, pour lesquels en plusieurs circonstances l'indice d'iode relatif n'a aucune valeur, l'indice d'iode absolu est au contraire jusqu'à présent l'unique base relativement sûre, sur laquelle on peut établir une investigation générale, et plus particulièrement l'estimation de la teneur en huile de coton.

La même remarque est à faire à propos de la margarine et de ses mélanges avec le beurre et avec les autres graisses ou huiles comestibles. Et, d'autre part, le même indice d'iode absolu est de nature à assurer l'analyse quantitative d'un mélange d'huiles connues.

Dans un prochain mémoire sur l'analyse des saindoux nous nous étendrons sur l'importance des chiffres consignés dans les tableaux ci-dessus ; pour le moment nous nous bornerons à indiquer les deux observations suivantes.

D'abord les indices d'iode trouvés pour les graisses de porc nous démontrent que ces graisses contiennent des acides gras moins saturés que l'acide oléique, parce que l'indice d'iode absolu

qu'ils nous ont fourni était dans chaque cas toujours plus élevé que l'indice d'iode théorique de l'acide oléique (90,07). Ceci s'accorde avec les résultats de Fahrion [1], qui a trouvé que les saindoux, par l'oxydation avec le permanganate de potasse en solution alcaline, donnaient un peu d'acide sativique, ce qui avait été nié auparavant par Benedikt et Hazura [2].

Et puisque, non seulement avec de la margarine, mais aussi avec de la graisse de bœuf fraîche, préparée par nous, nous avons obtenu un indice d'iode (93) supérieur à celui de l'acide oléique, on en doit déduire, que le suif ou la graisse de bœuf contient un peu d'acide linolique, quoique Finck et Baldracco [3] n'aient pu obtenir trace d'acide tétrachlorstéarique par l'action du chlore sur l acide oléique préparé au moyen du suif de bœuf.

Par conséquent, on ne peut plus considérer, comme on le faisait, l'acide linolique comme spécifique des huiles et graisses d'origine végétale.

En second lieu, les indices consignés dans le dernier tableau nous donnent une explication nouvelle du fait très bien connu, à savoir que les saindoux américains présentent en général des indices d'iode plus élevés que les saindoux européens.

Nous donnons enfin ci-dessous un tableau qui démontre encore mieux l'exactitude et la constance des résultats fournis par notre méthode, et démontre aussi comme il est de nature à fixer l'analyse quantitative d'un mélange d'huiles.

MÉLANGES D'HUILE DE COTON AVEC DE L'HUILE D'OLIVE

Qualité de l'huile ou du mélange	Indice d'iode absolu		Indice thermique [4]	
	calculé d'après le mélange	trouvé	calculé d'après le mélange	trouvé
Huile de coton	—	149,0	—	59,0
Huile d'olive	—	101,5	—	37,0
1er mélange { Huile de coton 80 % / » d'olive 20 »	139,5	139,4	54,6	54,3
2e » { » de coton 60 » / » d'olive 40 »	130,0	129,7	50,2	49,9
3e » { » de coton 50 » / » d'olive 50 »	125,3	125,5	48,0	48,2
4e » { » de coton 40 » / » d'olive 60 »	120,5	119,9	45,8	44,8
5e » { » de coton 30 » / » d'olive 70 »	115,8	114,6	43,6	43,3
6e » { » de coton 20 » / » d'olive 80 »	111,0	110,8	41,4	41,3
7e » { » de coton 10 » / » d'olive 90 »	106,3	106,9	39,2	39,6
8e » { » de coton 5 » / » d'olive 95 »	103,9	103,6	38,1	38,0

Avant de terminer cette note, nous voulons indiquer, que les indices d'iode absolus obtenus d'après notre méthode, bien qu'étant les plus élevés qu'il ait été possible d'obtenir, n'arrivent pas encore aux indices d'iode absolus théoriques, auxquels ils sont toujours quelque peu inférieurs.

La raison en est que les savons de plomb des acides stéarique et palmitique ne sont pas complètement insolubles dans l'éther, à la température que nous avons dû choisir, 8-10° C.

Actuellement nous cherchons à déterminer la solubilité des acides gras solides, absolument purs, à l'état de savons de plomb, en les essayant, soit seuls, soit en présence d'un fort excès de savon de plomb des acides gras non saturés — comme c'est toujours le cas pour les huiles — et bientôt nous pourrons donner une table de correction, avec laquelle on pourra en tous cas reporter à leur valeur réelle les chiffres obtenus par notre méthode. Nous donnerons ainsi le moyen d'obtenir une estimation exacte (ce qui est actuellement impossible) du quantum d'acides gras non saturés contenus dans une huile ou une graisse quelconque.

Disons, en passant, que, d'après les essais préliminaires que nous avons faits, la solubilité des savons de plomb des acides gras solides, à la température par nous fixée de 8-10° C., était si faible, qu'elle ne modifiait qu'à peine d'une ou deux unités l'indice d'iode absolu trouvé par la méthode que nous avons exposée.

Gênes, Labor. chim. Comp. des Gabelles, 1890.

(1) *Chem. Zeit :* 17,610. — (2) *Monatsh. für Chemie :* 7,639. — (3) *Chem. Zeitung :* 1896, 239.
(4) Cet indice thermique se déterminait au moyen d'un thermoléomètre de Jean, avec lequel l'acide sulfurique donnait, dans l'épreuve à blanc avec l'eau distillée, une élévation de température de 51° C

AMIDON. — SUCRE

Sur la constitution de l'amidon

Par **M. Syniewski.**

(*Liebigs Ann.*, 309, p. 282.)

Introduction

Jusqu'à ces derniers temps, on admettait encore l'hypothèse de Noegeli ; savoir que le grain d'amidon se composait de deux substances, la granulose, la plus abondante, et l'amylocellulose. Ensuite Meyer admit l'existence dans le grain d'amidon, d'amylose, avec de petites quantités d'amylo-dextrine. L'amylose existerait sous deux modifications, la β-amylose qui se liquéfie au contact d'eau à 100° et l'α-amylose qui à 100° reste à l'état de flocons, mais se change en β-amylose sous l'influence de la vapeur sous pression.

Tous les travaux tendant à une étude plus parfaite de la substance amylacée s'appliquent à la granulose ou à la β-amylose de Meyer, identique à la granulose. On a presque toujours utilisé l'hydrolyse de l'amidon par la diastase pour déduire de ce processus des données sur la composition de l'amidon. Aucune des théories déduites de la saccharification n'est entièrement satisfaisante.

Les vues de Brown et Morris sur la constitution moléculaire de l'amidon soluble sont basées sur cette observation qu'en saccharifiant par la diastase à une température déterminée un composé d'amidon le pouvoir réducteur, arrivé à une certaine valeur, reste constant ou ne s'accroît plus que très lentement et l'équilibre se produit quand on a en maltose environ 80 $^0/_0$ de l'amidon initial. Brown et Morris ayant cru constater que la dextrine formée en même temps que le maltose n'avait pas de pouvoir réducteur, considéraient la molécule d'amidon comme formée de cinq groupes amylins dont quatre périphériques étaient changés en maltose, tandis que le cinquième central se changeait en dextrine stable non réductrice ; ils attribuaient à cette dextrine la formule $(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}$ et par conséquent à l'amidon la constitution $(C^{12}H^{20}O^{10})^{100}$.

Comme Küster l'a fait remarquer, la méthode cryoscopique ne peut s'appliquer avec certitude à des corps dont le poids moléculaire est aussi considérable, parce que les abaissements du point de congélation sont alors très faibles, et par suite la formule de la dextrine donnée par Brown et Morris est très problématique.

D'autre part, plusieurs savants ont constaté que le pouvoir réducteur d'un empois saccharifié n'était pas dû uniquement au maltose et qu'il y avait certainement des dextrines réductrices ; par suite, l'hypothèse de Brown et Morris sur la constitution de l'amidon perd son point d'appui le plus solide. De même les chimistes anglais avaient pensé prouver l'existence d'une dextrine non réductrice en détruisant les sucres qui s'y trouvaient mélangés au moyen de cyanure de mercure en solution alcaline. Mais ce réactif détruit non seulement les groupements aldéhydiques des sucres, mais aussi ceux qui peuvent exister dans une dextrine à pouvoir réducteur propre. Par conséquent, la dextrine non réductrice obtenue après ce traitement peut être envisagée aussi comme un produit de transformation de la dextrine primitive.

Les travaux de Scheibler et Mittelmeier tendent à faire rejeter l'idée d'une dextrine non réductrice : en effet, ces savants ont obtenu avec la dextrine des combinaisons phénylhydraziniques et des produits d'oxydation et de réduction. Mais comme Scheibler et Mittelmeier ont opéré avec une dextrine du commerce ne provenant pas de l'action de la diastase sur l'amidon, et qu'ils n'ont pas prouvé l'identité de cette dextrine préparée aux acides avec celles résultant de l'action de la diastase, il reste un doute sur la valeur de leurs résultats. Plus tard, Mittelmeier a bien opéré avec une achroo-dextrine se dissolvant aussi dans la phénylhydrazine, et à laquelle il assigne une valeur aldéhydique, mais cette observation n'a pas permis de trancher la question.

On ne peut pas non plus s'en tenir à la formule proposée par Scheibler et Mittelmeier pour l'amidon.

I.	$C^6H^{11}O^5 < 0$	$C^6H^{10}O^4 < 0 > C^6H^{10}O^4$	$0 > C^6H^{11}O^5$
II.	$C^{12}H^{22}O^{10} < 0$	$C^{12}H^{20}O^9 < 0 > C^{12}H^{20}O^9$	$0 > C^{12}H^{22}O^{10}$

les signes < 0 et $0 >$ représentant une liaison monocarboxylée, et $< 0 >$ une double liaison.

Ces formules ne répondent pas à la composition élémentaire de l'amidon qui exige un multiple de $C^6H^{10}O^5$.

Si l'on admet que dans la formule de l'amidon, représentée par l'une des formules I et II, il y a x restes glucose et si l'on additionne les poids moléculaires des divers groupes, on trouve :

I. . . . . $C^{6x} H^{11x-3} O^{6x-3}$

II. . . . . $C^{\frac{12x}{2}} H^{\frac{21x}{2}} O^{\frac{11x}{2}-2}$.

Aucun des deux n'est un multiple de $C^6H^{10}O^5$.

La théorie de Lintner et Düll sur la dislocation de la molécule d'amidon soluble ou de l'amylodextrine serait satisfaisante et à l'abri des objections précédentes si elle pouvait expliquer pourquoi, à un certain moment, la saccharification se ralentit et pourquoi il reste alors une dextrine très résistante.

Lintner et Düll peuvent expliquer l'arrêt qui se produit, au moment où les 2/3 environ de l'achroo-dextrine sont changés en maltose, en admettant que sur 3 molécules d'érythrodextrine deux sont changées en achroo-dextrine transformable en isomaltose puis en maltose, tandis que la troisième est plus résistante à l'action ultérieure de la diastase.

Comme on le voit, aucune des théorie existantes n'est absolument satisfaisante; j'ai donc entrepris de nouvelles recherches et employé la fécule comme matière première.

I. — Sur la constitution du grain d'amidon

Amylocellulose et granulose. — α et β amylose de A. Meyer. — Si l'on traite par l'infusion de malt un empois de fécule à 5-6 %, la plus grande partie se liquéfie et devient claire, tandis qu'il reste une matière floconneuse que l'on peut recueillir sur un filtre et obtenir à l'état pur. C'est ainsi que Brown et Morris ont obtenu l'amylocellulose, représentant de 2 à 5,5 % de l'amidon. Meyer est arrivé aussi à un corps identique.

Déja Brown et Heron avaient remarqué que l'amylocellulose ne se sépare pas d'un empois à 1-1,5 % d'amidon et Meyer constata plus tard que l'on peut retirer suivant les circonstances des proportions d'amylocellulose très variables, de 0,7 à 13 % ou davantage. Cette amylocellulose traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante, puis par l'infusion de malt, se dissout en grande partie et le résidu est l'α amylose de Meyer.

Ce fait qu'un seul et même amidon peut donner des proportions différentes d'amylocelluloses me paraît très important, et m'a conduit à supposer que l'amylocellulose provenait de la substance amylacée dissoute ou liquéfiée au début. L'expérience a confirmé mon hypothèse. Si l'on traite à l'autoclave sous une pression de 3 à 4 kilogrammes un empois contenant plus de 5 % d'amidon, tout se dissout, mais par refroidissement, il se sépare une gelée insoluble dans l'eau froide et inattaquée par la diastase. Si l'on répète les chauffages et refroidissements, on n'arrive plus à avoir une dissolution complète et il reste un corps insoluble, même en chauffant avec de l'eau, et qu'il faut rapprocher de l'α-amylose de Meyer. Ainsi, d'une solution contenant d'abord uniquement de la β-amylose suivant Meyer, on peut obtenir au commencement uniquement de l'amylocellulose, et, par chauffage prolongé sous pression, aussi de l'α-amylose de Meyer. L'amylocellulose et l'α-amylose proviennent donc de matière amylacée primitivement dissoute.

Si, à de l'eau tenant en suspension des grains d'amidon, on ajoute de l'empois d'amidon et qu'on chauffe à 65-70°, l'amidon se dissout entièrement sans laisser d'α-amylose, et cependant ce dernier corps devrait demeurer insoluble s'il préexistait dans le grain d'amidon, puisque, suivant Meyer, il n'est pas attaqué par la diastase.

Il n'y a là aucune raison permettant d'admettre l'existence de deux substances dans le grain d'amidon; et, comme à 138°, température peu favorable à la formation de produits de condensation, tout se dissout, il faut admettre que le grain d'amidon est formé d'une seule et même substance.

Action de l'eau bouillante sur l'amidon à la pression ordinaire. — Par l'eau bouillante, on obtient un corps qui, à la température d'empois, forme une masse visqueuse et gluante; en chauffant davantage, la matière se dissout à température plus élevée Cet empois refroidi laisser déposer une substance qui n'est plus capable de régénérer le corps formé en premier lieu et donne une gelée avec l'eau. Ce produit secondaire peut être isolé par une série de décantations et de lavages jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de coloration à l'iode.

L'analyse donne les résultats suivants pour cent :

C.	43,41	43,45
H	6,58	6,54

C'est donc probablement un produit d'hydrolyse de la matière amylacée qui répond à C = 44,46 %, H = 6,17, mais comme ce produit secondaire est certainement dû à une réduction du dérivé primaire provenant de l'amidon, on peut admettre sans erreur que la substance formant un empois gluant et visqueux est aussi un produit dû à une hydrolyse de l'amidon.

Action de l'eau sur l'amidon aux pressions supérieures à celle de l'atmosphère. — Si l'on chauffe un empois à 10 % pendant 3 heures à 3 kilogrammes de pression, tout se dissout et l'on peut précipiter par l'alcool la matière dissoute. Si l'on opère avec de l'alcool à 95-96° sur une solution à 5 % d'amidon et de suite après la sortie de l'autoclave, de manière à précipiter rapidement, et qu'on lave le précipité à l'alcool absolu, de manière à le déshydrater en évitant toute réversion, le produit finalement traité à l'éther anhydre puis séché dans le vide, le plus vite possible, se conserve en flacon fermé et reste indéfiniment soluble dans l'eau froide. J'ai un corps ainsi préparé, conservé depuis plusieurs années et qui se dissout dans l'eau froide, à condition de ne pas dépasser une certaine concentration et qu'il ne reste pas de corps en excès non dissous.

La composition de la substance est, supposée dénuée de cendres, pour cent :

C.	43,72	43,64
H	6,51	6,59

En abandonnant à elle-même une solution concentrée de ce corps dans l'eau chaude, il se forme un précipité insoluble dans l'eau froide. Ce précipité lavé à l'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther, donne :

C. . . . . = 43,91 % H. . . . . = 6,61 %

C'est donc sans doute un dérivé hydrolysé de la substance insoluble primitive et un produit de réversion de l'amidon soluble préparé sous pression.

Action de la potasse sur l'amidon. — On obtient une gelée d'où l'acide acétique précipite une substance insoluble dans l'eau qui donne

C. . . . . = 43,65 H. . . . . = 6,48

c'est-à-dire encore un dérivé par hydrolyse.

Par une action prolongée quatre mois de la potasse sur l'amidon, tout se dissout; en neutralisant par l'acide acétique et par une série de précipitations d'une solution à 5 % avec l'alcool, on obtient un corps formé, après dessiccation, d'une matière blanche soluble dans l'eau froide; elle contient :

C. . . . . 43,42 % H. . . . . , 6,48

c'est encore un produit d'hydrolyse de l'amidon.

Action du peroxyde de sodium sur l'amidon. — Comme je l'ai montré (*Ber. D. Ch. Ges.*, 30, 2415 et 31, p. 1791) on peut obtenir par l'action du peroxyde de sodium, prolongée 1 heure, un corps que j'ai désigné sous le nom d'amidon soluble et dont la formule la plus simple serait $C^{18}H^{32}O^{16}$. Par des déterminations polarimétriques, j'ai vérifié que la transformation de la fécule en ce produit s'effectuait quantitativement. Cette substance ne réduit pas la liqueur de Fehling et se comporte vis-à-vis de la diastase comme l'amidon soluble.

Wroblewski (*Ber.* 22375) qui avait préparé un amidon soluble par l'action de la potasse étendue et bouillante sur l'amidon, considère ma substance obtenue avec le peroxyde de sodium comme un produit d'oxydation de l'amidon. Mais comme cette substance n'a aucune réaction acide ni aucun caractère aldéhydique et que l'hydrolyse par HCl fournit 99,3 % de glucose, on doit la considérer comme un produit d'hydrolyse de la fécule.

Cette substance ne réduisant pas le Fehling, l'hydrolyse a donné naissance, à un groupe carbinol. La détermination cryoscopique fournit les nombres suivants : pour K = 18,9

g	G	Δ	$M = 100\ k. \frac{g}{\Delta G}$
0,3213	4,6924	0,087	1487
0,5450	10,7840	0,064	1492
0,1872	4,6945	0,050	1507
0,4095	15,4365	0,034	1474

soit en moyenne 1492 comme poids moléculaire (1), ce qui répond à la formule $(C^{18}H^{32}O^{16})^3$.

Cette substance se conserve inaltérée en solution à 5-6 % : si la solution est plus concentrée il se sépare un produit de réversion insoluble dans l'eau froide. Si un tel liquide est abandonné en vase fermé par un tampon de coton, pendant l'été, il se fait un dépôt constamment croissant, formé par des grains isolés, et l'examen microscopique montre que ces grains sont des sphérocristaux analogues à ceux d'inuline.

Après quatre mois le dépôt est isolé et lavé, le liquide faible contient 5-6 % de matière sèche. Le dépôt lavé à l'alcool et éther, puis séché dans le vide, donne

C.	43,91	43,80
H	6,44	6,44

ce qui répond à la formule $C^{54}H^{96}O^{48} - 2H^2O$ ou encore à $C^{54}H^{96}O^{48} - 3H^2O$.

Naturellement il faut considérer ces formules comme empiriques, car nous ignorons combien de molécules amylogènes entrent, après perte des éléments de l'eau, dans une molécule des sphérocristaux considérés comme produits de réversion. Ces cristaux donnent dans l'eau bouillante une solution parfaitement limpide.

Aucun des corps décrits ci-dessus et qui dérivent de l'amidon insoluble se colorant en bleu par l'iode ioduré, ne répond à la formule $C^6H^{10}O^5$ et tous doivent être envisagés comme des produits d'hydrolyse de l'amidon insoluble. Ce dernier seul a la composition brute $C^6H^{10}O^5$.

Aucun de ces corps ne réduit le Fehling, tandis que dans toutes les réactions hydrolytiques essayées jusqu'ici il se forme toujours une substance douée de pouvoir réducteur. La création d'un tel composé s'explique par ce fait que la rupture de la molécule d'un hydrate de carbone complexe se fait toujours à l'endroit où un groupe carboxyle est soudé avec un reste carbinol ou aldéhyde HCO. Des hydrolyses de ce genre peuvent être désignées sous le nom d'hydrolyses carboxyliques ou dicarboxyliques en employant les dénominations introduites par Scheibler et Mittelmeier.

Si l'on forme par hydrolyse, au contraire, des composés non réducteurs, ceux-ci ne peuvent comprendre aucun carboxyle libre et par conséquent la seule hypothèse admissible est celle d'une hydrolyse faite sur la liaison entre deux restes carbinol ; je désignerai sous le nom d'*hydrolyse carbinolique* une hydrolyse qui ne rend libre aucun groupement carbinol et qui ne produit aucun corps réduisant le Fehling.

Toutes les substances signalées précédemment résultent d'hydrolyse carbinolique et doivent être considérées comme des composants ou des éléments de la molécule d'amidon ; je les désignerai sous le nom d'*amylogène*. Delffs s'est déjà servi de ce nom pour représenter une substance qu'il considère comme utilisée dans les végétaux pour la formation du grain d'amidon (*Pogg. Ann.*, 109, p. 648), mais cet auteur attribuait à son amylogène la même composition élémentaire qu'à l'amidon et l'envisageait comme un isomère de ce dernier.

(1) La détermination a été faite sur le produit contenant des cendres, et on a compté celles-ci en acétate de sodium en faisant subir une correction aux nombres trouvés directement. Si l'on essaie de purifier la substance par une série de redissolutions et précipitations, on a des produits de réversion de poids moléculaires plus élevés.

Si je représente mon amylogène par le signe △ et la liaison carbinol anhydride entre 2 molécules amylogènes par le signe *o*, la composition de la molécule d'amidon sera figurée par le schéma suivant :

△o△o△ △o△o△

Mais comme 1 molécule amylogène comprend un grand nombre d'hydroxyles carbinols, ces éléments peuvent être liés autrement que deux à deux, et il faut envisager des liaisons plus complexes formant une sorte de réseau. Une partie de ce réseau serait représentée en schéma plan par une figure telle que la suivante :

△o▽o△o▽
o o
▽o△o▽o△o▽o△o▽
o o o
△o▽o△o▽o△o▽o△
o o
▽o△o▽o△

Comme on peut le voir aisément d'après ce qui précède, mon amylogène est un corps très analogue à l'amylodextrine de Lintner et Düll, ceux-ci considérant l'amylodextrine comme le complexe le plus simple existant dans la molécule d'amidon. Je considère également mon amylogène comme l'un des complexes de même nature élémentaire la plus simple, dont la réunion constituerait la molécule d'amidon par production d'anhydride au dépens des groupements carbinols. Mais tandis que Lintner et Düll attribuent à l'amylodextrine la formule brute de l'amidon $C^6H^{10}O^5$, je pense que l'amylogène dérive de l'amidon par hydrolyse, et les analyses élémentaires prouvent du reste que l'amylogène n'a pas la même composition que l'amidon insoluble.

Comme le corps dérivé de l'amidon par le peroxyde de sodium ne peut être séparé en d'autres composés plus simples conservant les propriétés caractéristiques de l'amidon, on doit l'envisager comme l'élément le plus simple du complexe qui constitue la molécule de l'amidon. Ce corps est donc mon amylogène.

II. — Recherches sur la saccharification de l'amidon par la diastase

Considérations générales. — L'amidon, comme les produits dérivés, empois d'amidon, amylose de Meyer, amylodextrine de Lintner et Düll, amidon soluble et granulose de divers auteurs, se compose d'amylogènes réunis par des liaisons entre des restes carbinols. D'autre part, deux des amylogènes ainsi liés ne peuvent former de bioses par la rupture de cette liaison. Chacun des restes glucose du biose proviendrait d'une molécule amylogène différente. On obtiendrait donc un biose avec deux groupes carboxyle. Le sucre provenant d'une hydrolyse de l'amidon ne peut donc provenir que d'une hydrolyse carboxylique dans l'intérieur d'une molécule amylogène. On peut considérer par suite l'action diastasique exercée sur tous les corps cités au début comme la somme des hydrolyses produites dans l'intérieur des molécules amylogènes constituant ces corps, il faut donc rapporter l'hydrolyse diastasique des molécules complexes à celle de la molécule amylogène.

Comment se comportera une molécule amylogène de la forme $C^{54}H^{96}O^{48}$ de vis-à-vis l'action diastasique ? Cette molécule ne peut donner uniquement du maltose puisque 54 n'est pas un multiple de 12. On ne peut pas non plus admettre qu'une molécule amylogène fournira 4 molécules de maltose, car la formation simultanée de dextrine deviendrait inexplicable. Nous admettons qu'une molécule amylogène donne 3 molécules de maltose et 3 restes glucose qui s'unissent pour former une molécule de dextrine.

Il est nécessaire d'étudier l'action de la diastase pour déterminer les quantités de maltose et de dextrine qui prennent naissance.

Action de l'infusion de malt sur l'amidon. — On emploie une solution d'amidon obtenue par la cuisson sous pression. L'infusion était préparée en faisant digérer 2 heures 30 grammes de malt séché à l'air avec 250 centimètres cubes d'eau.

A 200 centimètres cubes de la solution d'amidon contenant par 10 centimètres cubes 0,31968 gr. d'amylogène on ajoute 10 centimètres cubes de l'infusion de malt à 16°. En même temps pour contrôler, on ajoute 10 centimètres cubes de la même infusion à 250 centimètres cubes d'eau. Chaque 10 centimètres cubes de la solution d'amidon additionnée d'infusion de malt contient donc 0,30738 gr. d'amylogène.

Dans une série de verres on met 15 centimètres cubes d'eau et 0,2 cc. de la solution alcaline de sel de Seignette ; à des moments déterminés, on verse dans chacun de ces verres 10 centimètres cubes de la solution en voie de saccharification et de la solution de contrôle. On dose sur le contenu de ces verres le maltose par pesée et on retranche des nombres donnés par l'amidon ceux fournis par la solution de contrôle. On obtient ainsi les résultats suivants :

Durée de saccharification en minutes	Cuivre obtenu	Maltose % de l'amylogène	Durée de saccharification en minutes	Cuivre obtenu	Maltose % de l'amylogène
1	0,0439	12,13	40	0,2545	73,18
2	0,0613	17,07	50	0,2580	74,17
3	0,0735	20,54	60	0,2604	74,98
4	0,0848	23,76	120	0,2677	77,01
5	0,1045	29,45	180	0,2702	77,74
10	0,1785	51,06	240	0,2723	78,36
20	0,2377	68,23	300	0,2775	79,88
30	0,2483	71,33	1050	0,2889	83,19

On constate que la saccharification, très rapide au début, se ralentit démesurément au bout d'une heure environ quand on a changé en maltose environ 74,98 % de l'amylogène.

La marche de la saccharification devient beaucoup plus nette en considérant l'étendue de la réaction, c'est-à-dire le poids de cuivre réduit pour chaque minute.

Temps en minutes	Cuivre	Différence	Cuivre par minute	Couleur à l'iode
		0,0439		
1	0,0439		0,0439 I maximum	bleu
		0,0174		
2	0,0613		0,0174	»
		0,01220		
3	0,0735		0,0122	»
		0,0113		
4	0,0848		0,0113	»
		0,0197		
5	0,1045		0,0197 II maximum	violet
		0,0740		
10	0,1785		0,01480	rouge
		0,0592		
20	0,2377		0,00592	brun faible
		0,0106		
30	0,2483		0,00106	trace de coloration
		0,0062		
40	0,2545		0,00062	pas de coloration
		0,0035		
50	0,2580		0,00035	
		0,0024		
60	0,2604		0,00024	
		0,0073		
120	0,2677		0,00012	
		0,0025		
180	0,2702		0,00004	
		0,0021		
240	0,2723		0,000035	
		0,0052		
300	0,2775		0,000086 III maximum	

On constate donc trois maxima pour l'intensité et ils deviennent très visibles quand on construit une courbe avec les temps pour abscisses et le cuivre par minute pour ordonnées.

Il résulte de là que pendant la saccharification il doit se produire au moins trois réactions : pendant a première réaction, malgré sa grande intensité, il se fait, en somme, peu de maltose, la plus grande quantité de celui-ci prenant naissance entre 5 et 30 à 40 minutes ; la quantité de maltose créée augmente très peu après 60 minutes, mais il y a encore accroissement après plus de 17 heures. On retrouve donc ce résultat bien connu : c'est qu'après 1 heure une réaction définie a pris fin, donnant naissance à du maltose et à de la dextrine.

Si l'on admet que 1 molécule amylogène donne 3 molécules de maltose, et 1 molécule de dextrine provenant de 3 restes glucose, on aurait l'équation

$$C^{54}H^{96}O^{48} = 3\,C^{12}H^{22}O^{11} + C^{18}H^{30}O^{15}$$

C'est-à-dire que 100 d'amylogène donneraient 67,85 de maltose. D'après les tables précédentes, au contraire, on a à la fin de la réaction 74,98 de l'amylogène changé en maltose, il faut donc ou bien que l'hypothèse faite soit fausse, ou bien que la dextrine réduise aussi le Fehling.

Il est donc nécessaire de séparer le maltose du produit saccharifié et de déterminer le pouvoir réducteur de la dextrine.

Préparation et propriétés de la dextrine. — L'empois d'amidon est liquéfié par l'infusion de malt. On porte à l'ébullition, on refroidit, et on laisse saccharifier 2 heures à la température ordinaire par une nouvelle dose d'infusion de malt. — On fait de nouveau bouillir, on filtre, précipite par l'alcool et on fait bouillir plusieurs fois avec de l'alcool pour éliminer le maltose. Finalement on fait fermenter trois jours à 24° avec de la levure pressée. On filtre, neutralise exactement, on concentre et précipite par l'alcool. Cette précipitation est renouvelée plusieurs fois. Le précipité lavé avec de l'alcool absolu et de l'éther est séché dans le vide. Le produit ainsi obtenu est une matière un peu jaune, amorphe, contenant des cendres et ayant comme constante $\alpha_D^{20} = 179{,}6$ R = 17,65 en maltose.

L'analyse élémentaire donne pour la matière dénuée de cendres :

C.	43,46	43,69
H	6,68	6,72

La matière ne donne avec la phénylhydrazine aucune trace d'osazone insoluble à chaud ou à froid.

Application des données expérimentales à la constitution de l'amylogène. — Si nous reprenons l'équation provisoire

$$C^{54}H^{96}O^{48} = 3\,C^{12}H^{22}O^{11} + C^{18}H^{30}O^{15}$$

il se forme ainsi 67,85 % de maltose. 32,24 % de dextrine ayant un pouvoir réducteur de 17,65, ce qui fournit en tout comme pouvoir réducteur pour 100 d'amylogène : 73,52, tandis que l'expérience a fourni 74,98 %. C'est donc la confirmation de la formule.

On peut donc considérer la molécule d'amylogène comme formée de trois molécules de maltose et d'une molécule de dextrine en C^{18}, et la représenter provisoirement par :

$$C^{18}H^{30}O^{15}\ (C^{12}H^{22}O^{11})^3$$

Mais il faut remarquer que $C^{12}H^{22}O^{11}$ étant saturé ne peut se lier à une autre molécule. Si l'on pense que les trois restes maltoses sont unis avec le reste dextrine par une liaison d'anhydride, c'est-à-dire que chaque reste maltose est lié au reste dextrine par un atome d'oxygène, on doit écrire

I . . . . $C^{18}H^{33}O^{15} - O^3 - (C^{12}H^{21}O^{10})^3$

ou

II . . . . $C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3$

La première forme ne peut être acceptée puisque son équation de dédoublement serait :

$$C^{18}H^{33}O^{15} - O^3 - (C^{12}H^{21}O^{10})^3 + 3\,H^2O = C^{18}H^{36}O^{18} + 3\,C^{12}H^{22}O^{11}$$

elle expliquerait bien la formation de maltose, mais supposerait que la dextrine aurait pour formule $C^{18}H^{36}O^{18}$ ou $^3(C^6H^{12}O^6)$ ce qui est impossible.

La formule de dédoublement répendant à la deuxième figure serait au contraire

$$C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3 + 3\,H^2O = C^{18}H^{30}O^{15} + 3\,C^{12}H^{24}O^{12}$$

La dextrine a une formule correcte, mais on est forcé d'admettre l'existence de trois molécules d'un corps $C^{12}H^{24}O^{12}$, et qui n'est pas du maltose. Mais si l'on pense que le maltose contient un groupe aldéhydique terminal, on est porté à supposer qu'un corps $C^{12}H^{24}O^{12}$, ayant comme groupe terminal $- H - C(OH)^2$ prend naissance, et par perte de H^2O, devient du maltose; le groupe terminal devient $H - CO$. Il n'est d'ailleurs pas impossible que le maltose cristallisé des solutions aqueuses $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, soit simplement l'alcool décavalant $C^{12}H^{24}O^{12}$ et identique au corps formé dans la saccharification.

Il est donc plus que probable que l'amylogène répond à la formule II, c'est-à-dire

$$C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3$$

Dans l'équation de dédoublement répondant à cette formule, nous avons admis que la dextrine existant après 60 minutes dans le liquide saccharifié avait la composition brute $C^{18}H^{30}O^{15}$, c'est-à-dire que la molécule amylogène s'est annexée trois hydroxyles aux points où s'est effectuée la séparation de maltose. L'analyse élémentaire nous apprend autre chose. La dextrine a fixé en quelque autre point les éléments de l'eau, et comme $C^{18}H^{30}O^{15}$ ne peut fixer moins d'une molécule d'eau, nous pouvons assigner au reste dextrine, laissé à la molécule amylogène après séparation du maltose, la composition $C^{18}H^{32}O^{16}$. Nous faisons précisément abstraction du fait que cette dextrine provient d'un corps comprenant beaucoup de molécules amylogènes. Cette fixation d'eau a produit certainement une hydrolyse, et celle-ci est sûrement carboxylique puisque la dextrine réduit le Fehling. L'équation de dédoublement répondant à 60 minutes de saccharification doit donc s'écrire :

$$C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3 + 4\,H^2O = C^{18}H^{32}O^{16} + 3\,(C^{12}H^{22}O^{11}) + 3\,H^2O$$

On peut se représenter facilement que la séparation des molécules de maltose a lieu successivement dans chaque molécule d'amylogène et qu'il peut se former par suite beaucoup de produits intermédiaires. Si l'on réfléchit de plus que non seulement la dextrine fixe, mais encore les dextrines intermédiaires réduisent le Fehling, on peut admettre que l'hydrolyse carboxylique du reste dextrine s'effectue dans la première phase de la saccharification. Cette hydrolyse et la séparation de la première molécule de maltose répondent au premier phénomène observé dans la réaction de la diastase sur l'amidon.

Les phases de cette réaction peuvent donc se représenter par les réactions suivantes :

I. . $C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3 + 2\,H^2O = C^{18}H^{30}O^{14} - O^2 - (C^{12}H^{23}O^{11})^2 + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

II. . $C^{18}H^{30}O^{14} - O^2 - (C^{12}H^{23}O^{11})^2 + H^2O = C^{18}H^{31}O^{15} - O - C^{12}H^{23}O^{11} + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

III. . $C^{18}H^{31}O^{15} - O - C^{12}H^{23}O^{11} + H^2O = C^{18}H^{32}O^{16} + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

Nous appelerons Reste-Dextrine I, II, III les complexes $C^{18}H^{30}O^{14} - O^2\ (C^{12}H^{23}O^{11})^2$, $C^{18}H^{31}O^{15} - O - C^{12}H^{23}O^{11}$ et $C^{18}H^{32}O^{16}$.

Ces réactions touchent à une seule molécule amylogène, tandis que l'amidon mis en œuvre comprend un grand nombre de ces molécules. La formule générale des produits dérivés par hydrolyse carbinolique de l'amidon serait :

$$\left[C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3\right]^n - (3n - x)\ H^2O$$

n pouvant varier de 0 à $3n$. Si l'on fait $x = 0$, on a la formule empirique de l'amidon et pour $x = 3n$, celle de l'amylogène.

On peut aussi écrire la formule précédente sous cette forme.

$$\left\{\begin{array}{l} C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 \left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{23}O^{11} \\ C^{12}H^{23}O^{11} \\ C^{12}H^{23}O^{11} \end{array}\right. \\ C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 \left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{23}O^{11} \\ C^{12}H^{23}O^{11} \\ C^{12}H^{23}O^{11} \end{array}\right. \\ C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 \left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{23}O^{11} \\ C^{12}H^{23}O^{11} \\ C^{12}H^{23}O^{11} \end{array}\right. \end{array}\right. - (3n - x)\ H^2O$$

A l'aide de cette formule, nous pouvons voir que, en un temps déterminé, la séparation de molécules de maltose ne peut être aussi avancée dans toutes les molécules d'amylogène. Entre l'amidon et la dextrine, il doit donc exister un grand nombre de dextrines intermédiaires. Les dextrines qui contiennent uniquement l'un des reste-dextrines I ou II peuvent être considérées comme typiques. Malgré la difficulté que doit présenter l'isolement de ces dextrines typiques, il est indispensable à la vérification de ma théorie.

Préparation des dextrines typiques I et II. — Il est à supposer que le liquide en voie de saccharification ne contient pas les dextrines typiques à la finde la réaction. L'étude de la marche de la saccharification montre que ces dextrines doivent figurer parmi celles qu'on appelait érythrodextrines.

La dextrine typique I par saccharification durant 1 heure, donne 57,5 % de maltose et la dextrine II doit en fournir 40,4 %.

On saccharifie de l'amidon jusqu'à couleur violette à l'iode et on verse de l'alcool dans le liquide encore chaud. On élimine les premières portions précipitées se colorant en bleu à l'iode. Quand le liquide donne une coloration rouge violacée, on ajoute assez d'alcool pour produire un trouble et on abandonne le liquide à lui-même dans un endroit froid. On recueille le précipité sur filtre, on le lave et on le sèche le filtrat ; est additionné encore d'alcool, traité de même, et ainsi de suite. On obtient ainsi 8 fractions.

En saccharifiant par l'infusion de malt pendant 1 heure, la première fraction donne 69,44 % de maltose et la septième 56,80 %.

La première fraction fut soumise à une nouvelle série de précipitations, qui toutes étaient cristallines. Les quatre premières fournissaient des aiguilles microscopiques, assemblées en forme d'étoiles. La cinquième apparaît comme formée de sphéro cristaux. Ces portions séchées sont blanches et presque exemptes de cendres. Les aiguilles sont solubles à froid, tandis que les sphéro-cristaux se dissolvent seulement à partir de 50°.

Le deuxième des précipités cristallins donne après saccharification de 1 heure 67,3 % de maltose apparent, tandis que la dextrine typique I en exigerait 64,98.

Cette fraction comprend donc une forte proportion typique I, elle se colore par l'iode en rouge-carmin.

La septième des fractions obtenues d'abord est ensuite séparée par l'alcool en trois parties, et chacune est saccharifiée. Aucune ne donne de cristaux.

Comme j'avais une plus grande quantité de la fraction moyenne, j'ai suivi la saccharification de cette substance.

Temps en minutes	Maltose apparent %	Temps en minutes	Maltose apparent %
2	11,53	15	46,26
3	15,30	20	47,83
4	19,57	30	50,02
5	23,49	60	53,84
10	39,15		

Le reste-dextrine II $C^{18}H^{31}O^{15}—O—C^{12}H^{23}O^{11}$ exigerait 50,92 de maltose.

Cette fraction contient donc une forte dose de la dextrine typique II et donne avec l'iode une couleur brune.

Action de l'infusion de malt sur la dextrine III. — De nos recherches sur la saccharification de l'amidon, j'ai déduit que la dextrine stable ou dextrine III pouvait subir une hydrolyse ultérieure. J'ai étudié cette saccharification ; il est à prévoir qu'un tel corps ne peut donner uniquement du maltose, et qu'il doit se former en même temps du glucose.

Beaucoup de chimistes admettent encore avec Dubrunfaut et Cuisinier que l'amidon doit être finalement transformé intégralement en maltose, mais cette opinion ne peut se concilier avec la formule indiquée pour la dextrine III.

Une solution d'amidon, additionnée de formol, est soumise à l'action d'une infusion de malt pendant plus de dix semaines et on suit de temps à autre la saccharification.

25 centimètres cubes de liquide contenaient au début 0,4914 d'amylogène. On diluait 25 centimètres cubes à 100, et 25 centimètres cubes de cette dilution répondant à 0,12286 d'amylogène servaient chaque fois au dosage. en déduisant le nombre donné par une expérience de contrôle, où la solution d'amidon était remplacée par de l'eau.

Temps en heures	Cuivre	Maltose apparent %	Maltose % de l'amylogène	Temps en heures	Cuivre	Maltose apparent %	Maltose % de l'amylogène
6	0,1068	0,09254	103,72	892	0,1553	0,1361	110,83
22	0,1082	0,09390	75,32	1228	0,1639	0,1439	117,12
48	0,1147	0,0996	76,42	1588	0,1737	0,1527	124,28
388	0,1456	0,12744	81,09	1852	0,1777	0,1563	127,20

A la fin de l'expérience la diastase avait encore un pouvoir saccharifiant.

Il se forme donc un corps à pouvoir réducteur plus grand que le maltose, et comme Brown et Heron d'une part, Meyer d'autre part, ont montré que l'infusion de malt n'invertit pas le maltose, il faut admettre que le sucre plus réducteur, probablement le glucose, provient bien de la dextrine elle-même.

L'hydrolyse finale de la molécule amylogène serait donc :

$$C^{54}H^{96}O^{48} + 6H^2O = 3C^{12}H^{22}O^{11} + 3C^6H^{12}O^6 + 3H^2O$$

il se formerait $^0/_0$ de l'amylogène : 67,85 de maltose et 35,71 de glucose. Or, si l'on prend le pouvoir réducteur du maltose = 100, celui du glucose serait 161,2 et le pouvoir réducteur final du liquide serait en maltose.

$$67,85 + \frac{35,71 \times 161,2}{100} = 125,4$$

ce qui concorde avec le nombre trouvé 127,2 $^0/_0$.

On peut penser que la décomposition du reste dextrine se fait en deux phases.

Savoir :

I. . . . . $C^{18}H^{32}O^{16} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{12}H^{22}O^{11}$

II. . . . . $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$

Dans la première phase, il se formerait, à côté du glucose, un hexobiose que l'action ultérieure de la diastase changerait en deux molécules de glucose. J'ai pensé que cet hexobiose ne devait pas être identique au maltose, puisque ce dernier sucre n'est pas attaqué par l'infusion de malt.

Une solution de dextrine III est traitée en présence de formaldéhyde par de la diastase pure précipitée pendant vingt-et-un jours, puis on ajoute l'acétate de phénylhydrazine. On obtient un abondant précipité de glucosazone, caractérisée par son point de fusion, et une biosozone soluble dans l'eau chaude, qui fondait purifiée à 153°. Elle donne d'ailleurs tous les caractères de l'isomaltosazone de Lintner.

Si l'on applique ces données à l'étude de l'hydrolyse des dextrines formées par plusieurs restes analogues à la dextrine III, on peut prévoir l'existence de nombreux corps intermédiaires entre cette dextrine et l'isomaltose ou le glucose.

La formule d'une de ces dextrines complexes peut être représentée par $(C^{18}H^{32}O^{16})^y - zH^2O$, y et z étant des nombres inconnus ; mais le rapport z/y doit être simple. En considérant que dans chaque reste dextrine, il y a un reste hexobiose et un reste glucose, on peut écrire cette formule :

$$\left.\begin{array}{l} C^{12}H^{21}O^{10} - O - C^6H^{11}O^5 \\ C^{12}H^{21}O^{10} - O - C^6H^{11}O^5 \\ \ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots \\ C^{12}H^{21}O^{10} - O - C^6H^{11}O^5 \end{array}\right\}_y - 3H^2O$$

Sur un tel corps, la diastase doit agir de façon à produire des hydrolyses carbinoliques et carboxyliques. Les premières, carbinoliques, donneront des dextrines de molécules plus simples, mais contenant les restes glucose et hexobiose en même proportion. Les hydrolyses carboxyliques changeront peu à peu les molécules glucoses en restes-dextrines isolés. Nous aurons donc toute une série de corps, les uns ayant le caractère de dextrines, les autres le caractère de sucres.

A ces catégories appartiennent peut-être la maltodextrine de Herzfeld, les achroodextrines de divers chimistes, les α et β dextrines de Ling et Baker et celles de Johnson. La séparation de ces diverses dextrines paraît impossible avec l'alcool seul.

Conclusions.

1° La fécule se compose d'une substance unique ayant la composition brute $C^6H^{10}O^5$;

2° L'hydrolyse de la fécule peut être carbinolique ou carboxylique suivant que la fixation d'eau à lieu entre deux groupements carbinol ou carboxyle, détruisant une liaison d'anhydride ;

3° Les produits obtenus, en traitant la fécule par l'eau bouillante à la pression ordinaire ou sous pression, la potasse ou le peroxyde de sodium, ne réduisent par le Fehling, et proviennent d'une hydrolyse carbinolique ;

Le produit d'hydrolyse carbinolique le plus simple est l'amylogène $C^{54}H^{96}O^{48}$. La molécule de l'amidon et de tous les corps intermédiaires entre l'amidon et l'amylogène comprend un nombre plus ou moins grand de molécules amylogènes, liées entre elles par une liaison d'anhydride, entre deux groupes carbinol ;

5° La composition de tous ces corps peut être figurée par la formule générale :

$$(C^{54}H^{96}O^{48})^n - (3n - x)\,H^2O$$

n étant quelconque, *et* x variant de 0 à $3n$;

6° L'amylogène présente trois restes maltose avec une dextrine à 18 atomes de carbone. Le reste-dextrine est formé par trois restes glucoses, dont deux sont unis en donnant un reste isomaltose ;

7° L'hydrolyse d'un amylogène produit d'abord la séparation successive des molécules de maltose ; le reste-dextrine demeurant inaltéré ; ensuite, si la saccharification se prolonge, il se forme du glucose et de l'isomaltose, et finalement uniquement du glucose ;

8° Dans la saccharification par la diastase, on obtient des produits intermédiaires. L'hydrolyse peut être figurée par les équations suivantes :

$$C^{18}H^{27}O^{12} - O^3 - (C^{12}H^{23}O^{11})^3 + 2H^2O = C^{18}H^{30}O^{14} - O^2 - (C^{12}H^{23}O^{11})^2 + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

Amylogène — Reste-dextrine I

$$C^{18}H^{30}O^{14} - O^2 - (C^{12}H^{23}O^{11})^2 + H^2O = C^{18}H^{31}O^{15} - O - C^{12}H^{23}O^{11} + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

Reste-dextrine II

$$C^{18}H^{31}O^{15} - O - C^{12}H^{23}O^{11} + H^2O = C^{18}H^{32}O^{16} + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

Reste dextrine III

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^2 = C^{12}H^{22}O^{11} + C^6H^{12}O^6$$

Isomaltose — Glucose

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\ C^6H^{12}O^6$$

9° La saccharification des produits dérivés de l'amidon par hydrolyse carbinolique donne un grand nombre de corps ayant le caractère de dextrines, mais dont les restes-dextrines I, II, III sont les seuls typiques.

Quoique nos recherches soient loin d'être terminées et que l'étude de la saccharification diastasique de l'amylogène, en particulier, s'impose, mes résultats permettent déjà d'apercevoir la nécessité d'une réforme dans la nomenclature des produits de saccharification.

Je propose de désigner sous le nom de dextrines tous les produits dérivés de l'amidon par hydrolyse à l'exception des sucres. Celles de ces dextrines qui ont pour origine une hydrolyse carbinolique, c'est-à-dire ne réduisant pas le Fehling et se colorant en bleu par l'iode, prendraient le nom d'amylodextrines. Les dextrines qui prennent naissance d'une amylodextrine, après séparation des molécules de maltose, seraient des dextrines limites. Celles qui se trouvent entre l'amylodextrine et la dextrine limite recevraient le nom de maltodextrine pour rappeler l'existence dans leur molécule du reste maltose. Enfin les glucodextrines représenteraient les dextrines dérivées d'une dextrine limite par séparation des restes glucose.

Je réserve l'exposé de mes vues sur la structure de l'amylogène pour une communication ultérieure ; je veux d'abord étudier de plus près l'isomaltose, qui est la clef de ma théorie.

Bases xanthiques dans la canne à sucre.

Par **M. Shorey**.

(*Am. Chem. Society*).

Si, après avoir déféqué un jus de canne au sous-acétate de plomb, et enlevé l'excès de plomb par du carbonate de soude ou H^2S, on rend alcalin par la soude, et qu'après avoir ajouté un peu de liqueur de Fehling on fasse bouillir, il se forme un précipité blanchâtre qui devient bientôt vert. Cela indique la présence de composés xanthiques, et le produit précipité est une combinaison cuprique de ces bases.

Pour isoler ces composés xanthiques, on traite comme ci-dessus 10 litres de jus de cannes, mais en ajoutant un excès de Fehling, de manière à avoir un précipité rouge par suite de la présence d'oxyde de cuivre libre; le précipité lavé est dissous dans l'acide nitrique dilué, puis au liquide on ajoute du nitrate d'argent ammoniacal, qui donne un précipité brun foncé.

Ce précipité se dissout dans l'acide nitrique ($d = 1,10$), surtout à l'ébullition, et la solution laisse déposer des cristaux. Cela montre la présence de la guanine et peut-être de la xanthine. Une partie du précipité argentique est traitée par HCl étendu, et la solution débarrassée de chlorure d'argent donne, par évaporation, des cristaux de chlorhydrate de guanine. Les cristaux étant tous de même forme, on doit conclure à l'absence de tout autre composé xanthique.

Le chlorhydrate de guanine dissous et traité par l'ammoniaque en excès forme un précipité de guanine que l'on a pu caractériser par ses réactions.

On a trouvé constamment de la guanine, et elle seulement, dans les jus de cannes et les mélasses. On a cherché à déterminer la quantité de guanine : pour cela, on a dosé l'azote sur le précipité fourni par la liqueur de Fehling en excès. On a trouvé en moyenne 1,2 mg. d'azote appartenant à la guanine sur 35 milligrammes d'azote total, ce qui représente 2,5 mg. de guanine dans 100 grammes de jus.

Comme, d'après ses propriétés, la guanine doit traverser sans altération toute la fabrication, elle doit s'accumuler dans les mélasses et, en effet, on trouve que sur 714 milligrammes d'azote total contenu dans 100 grammes de mélasse, il y a 31 milligrammes répondant à la guanine, soit 66 milligrammes de guanine pour 100 grammes de ces mélasses.

La présence de la guanine peut introduire quelques causes d'erreur dans les analyses; en effet, si l'on dose le sucre réducteur par pesée dans le jus de canne, la guanine est comptée comme cuivre; il est donc recommandable de faire le dosage du cuivre réduit par voie électrolytique, ou d'employer la méthode volumétrique.

En second lieu, la guanine est partiellement précipitée par l'acide sulfurique et comptée comme peptone dans le traitement à l'acide phosphotungstique. Il faut donc ajouter d'abord l'acide sulfurique, et ensuite filtrer. Enfin, si au jus clarifié au sous-acétate de plomb, on ajoute du nitrate mercurique, le précipité blanc contient tous les composés xanthiques, ce qui peut faire croire à la présence d'amides.

CORPS GRAS. — CIRES

Préparation et analyse de la graisse d'os.

Par **M. H. Mennicke.**

(*Chemiker Zeitung*, XXIV, p. 217.)

Le travail de Shukoff et Schestakoff (1), publié dans la *Chemische Revue* il y a deux ans, décrit un choix de méthodes pour l'analyse de la graisse d'os. En me basant sur une longue expérience acquise dans l'industrie et l'analyse de cette sorte de graisse, je me permets de publier ici quelques nouvelles données sur la graisse en question.

Autant que je sache, la pratique n'exige que le dosage de la matière minérale et de l'eau. Ce n'est que très rarement que l'on détermine la teneur en graisse pure du produit. La graisse d'os — il s'agit d'un produit obtenu par extraction à la benzine — qui doit contenir tout au plus 3 % d'impuretés, c'est-à-dire de cendre et d'eau, est employée la plupart du temps pour la fabrication de bougies.

La benzine que j'ai employée dans mes expériences d'extraction a donné, à la distillation, les fractions suivantes :

Fraction 80 à 90°	5,8 %
» 90 à 100°	49,0 »
» 100 à 110°	30,2 »
» 110 à 120°	10,0 »
» 120 à 130°	3,22 »
» 130 et au-dessus	1,78 »
Densité du produit à 15°	0,7350

Lors de l'extraction à la benzine, il faut tenir compte de la nature de la matière première, de l'état de l'appareil d'extraction et des propriétés du dissolvant qui donnent d'importantes indications quant à la pureté du produit.

1. *Dosage de l'eau.* — 5 grammes de graisse d'os prélevés sur un échantillon bien mélangé sont chauffés à 105° dans une capsule de nickel ou de verre jusqu'à poids constant. L'opération exige d'ordinaire 6 heures. Il est à remarquer que les savons calcaires contenus dans la graisse d'os retiennent fortement l'eau. Suivant la composition de la graisse, la constance du poids survient plus ou moins lentement, mais la durée de la dessiccation dépasse rarement 6 heures.

Exemple. — La graisse obtenue en épuisant 30 grammes d'os non séchés et non dégraissés pesait :

Après 2 heures de dessiccation à 105°	4,0918 gr.	= 13,65 %
» 4 » » »	3,9655 »	= 13,22 »
» 5 » » »	3,9435 »	= 13,15 »
» 5 h. 1/2 » »	3,9403 »	= 13,13 »
» 6 heures » »	3,9397 »	= 13,13 »

Différence entre le poids après 2 heures et 6 heures de dessiccation = — 0,51 %.

La graisse d'os, telle qu'elle sort de la fabrique, n'est jamais exempte de benzine. La perte de poids que la graisse éprouve, étant chauffée à 105°, représente donc l'eau + les fractions plus volatiles de la benzine. Pour avoir des résultats tout à fait exacts, il faudrait chauffer finalement la graisse vers 130°. Mais, généralement, on néglige cette erreur, la proportion de benzine dans la graisse étant d'ordinaire assez faible.

2. *Matières étrangères.* — Parmi les matières étrangères, les sels minéraux et les savons calcaires tiennent la première place. Les impuretés qui proviennent d'une fabrication peu soignée peuvent être facilement isolées au moyen des dissolvants usuels et pesés. En ce qui concerne la solubilité des savons et notamment des savons calcaires, je compléterai les données de Shukoff et Schestakoff par des expériences personnelles avec du tétrachlorure de carbone.

Celui-ci est un bon dissolvant, peu dangereux au point de vue de son inflammabilité, mais, avant de s'en servir, il faut toujours rechercher s'il ne laisse pas de résidu fixe après évaporation. Je crois utile de consigner ici les résultats que j'ai obtenus avec ce dissolvant, soit dans des expériences de laboratoire, soit dans le dégraissage en grand des os.

L'extraction industrielle de la graisse des os peut avoir lieu à 0,5-2 % près. La teneur en graisse des os après l'extraction dépend entièrement de la nature du dissolvant, de la durée de l'extraction, de l'appareil d'extraction et de la pression employée. Il faut y ajouter certaines conditions qui sont examinées plus loin.

Dans des expériences de laboratoire instituées en vue de déterminer la teneur en graisse des os dégraissés, j'ai constaté que ceux-ci renfermaient des quantités relativement très grandes de graisse. La

(1) *Chem. Rev.*, 1898, p. 21 ; *Moniteur Scientifique*, 1898.

graisse ainsi obtenue avait un aspect très sale et contenait une forte proportion de matière minérale. Il s'ensuit que l'extraction de la graisse des os par la méthode Soxhlet fournit un produit très impur et que les résultats analytiques ainsi obtenus sont au-dessus de la vérité. La cause de cet état de choses réside dans la solubilité des savons calcaires.

Dans le résidu j'ai trouvé, à côté de la chaux, de l'alumine, du fer (savons métalliques), du lactate et du butyrate de chaux. Les recherches ultérieures ont démontré que *la proportion de ces sels et des savons dépendait, en premier lieu, de l'acidité (rancidité) de la graisse*, c'est-à-dire de l'âge, de la nature et du mode de conservation de la matière première. La détermination de l'acidité permet donc de se rendre compte jusqu'à quel point la graisse examinée peut être employée pour la fabrication du savon, de la stéarine et jusqu'où il faut pousser l'extraction à la benzine pour obtenir une graisse de qualité voulue.

Le tableau suivant montre quelques exemples tirés de la pratique :

Os séchés et dégraissés	Graisse contenue encore dans 10 grammes de farine d'os	Graisse brute %	Degré de rancidité: correspondant à 100 grammes de graisse	Degré de rancidité: correspondant à la quantité de graisse obtenue	Cendre %	Graisse exempte de cendre %
N° 1	0,0297	2,97	258°	0,077°	0,19	2,78
» 2	0,0148	1,48	270	0,040	0,12	1,36
» 3	0,0091	0,91	219	0,020	0,14	0.77
				Moyenne	0,15	

Os séchés et dégraissés	Acides gras libres calculés d'après l'acidité de la graisse provenant de 1 gramme d'os 1 centimètre cube d'alcali déci-normal = 0,282 d'acide oléique %	Différence Savons calciares et métalliques, lactate et butyrate de chaux, etc. %	Cendre exprimée en CaO %	Indice d'acide calculé d'après la teneur en acide oléique de la graisse provenant de 1 gramme d'os
N° 1	73,10	26,90	5,11	144,74
» 2	76,21	23,79	4,26	151,47
» 3	62,00	38,00	6,79	122,86
		Moyenne	5,39	

Il résulte de ce tableau que les résultats du dosage de la graisse par la méthode indiquée sont de 10 % environ au-dessus de la vérité. Dans ces calculs, il n'a été tenu compte que de la cendre. Il est évident qu'il est impossible de considérer la totalité de la cendre comme composée exclusivement de chaux provenant de savons calcaises. L'acidité considérable de la graisse tend plutôt à montrer qu'une grande partie de la chaux existait dans la graisse à l'état de butyrate et de lactate de chaux, à côté de savons métalliques (Fe, Al). Il n'est pas exact, en outre, surtout lorsqu'il s'agit de matériaux déjà plus ou moins avariés, d'exprimer les acides libres en acide oléique. Sous ce rapport, les résultats et les conclusions à tirer du tableau ci-dessus pourraient se modifier. Mais ils sont aussi valables pour l'extraction industrielle à la benzine. Etant donné la nature de la matière première, on pourra se rendre compte *a priori* de la pureté de la graisse qu'elle peut fournir, et modifier les conditions de l'extraction suivant le produit que l'on se propose d'obtenir.

A la suite de nombreuses expériences avec l'éther, la benzine et le chloroforme, je suis arrivé à la conclusion que, toutes choses égales d'ailleurs, l'éther constitue le dissolvant le plus efficace de la graisse. Viennent ensuite le tétrachlorure de carbone, la benzine et le chloroforme. Par rapport à la solubilité des savons calcaires, l'éther et ensuite la benzine sont les moyens d'extraction les plus appropriés. Le chloroforme et le tétrachlorure de carbone dissolvent les savons calcaires dans une proportion plus forte encore que la benzine. Il est donc possible d'approprier le dissolvant à la nature du produit que l'on se propose d'obtenir. Ici se pose la question de savoir si les savons calcaires doivent être considérés comme des impuretés ou non, et si, dans ce dernier cas, il ne conviendrait pas de choisir un dissolvant qui puisse extraire la totalité des savons calcaires. Je suis d'avis qu'il faut considérer comme impuretés les parties minérales des savons calcaires.

Les tableaux suivants moutrent l'influence de la nature du dissolvant sur l'extraction des savons calcaires. Le dosage de la matière minérale donne la mesure de la solubilité de ceux-ci. L'extraction a été poussée jusqu'à complet épuisement.

TABLEAU I

Numéros	Nature de la matière première	Graisse brute totale	Cendre dans la graisse	Graisse pure °/₀	Degré d'acidité dans 100 grammes de graisse	Dissolvant
1	Os dégraissé de diverses provenances	0,84	trace	0,84	320°	Éther
2		1,37		1,37		
3		1,75		1,15	349	
K	Os à bouillon	13,72	3,18 °/₀	13,28	»	Éther

TABLEAU II

Numéros	Nature de la matière première	Graisse brute totale	Cendre dans la graisse	Graisse pure °/₀	Degré d'acidité dans 100 grammes de graisse	Dissolvant
4	Os dégraissé de diverse provenance	2,97	6,40 °/₀	2,78	258°	Chloroforme
5		2,48	8,11 »	1,36	270	
6		0,91	15,68 »	0,77	219	
K	Os à bouillon	17,08	3,54 »	13,54		Chloroforme

Dans les expériences consignées dans le tableau I, l'extraction a été plus prolongée que dans celles du tableau II. D'ailleurs, les deux séries sont très concordantes en ce qui concerne la teneur en graisse pure des os à bouillon trouvée, soit à l'extraction par l'éther, soit à l'extraction par le chloroforme. Pour le reste, les tableaux montrent d'une manière frappante combien les résultats diffèrent suivant la nature du dissolvant employé et combien il est nécessaire d'effectuer, dans chaque cas, un dosage de la matière minérale.

TABLEAU III

Nature de la matière première	Dissolvant	Cendre dans la graisse
Os de cheval séchés	Benzine	2,82 °/₀

La cendre renfermait 65,25 °/₀ CaO et 21,56 °/₀ $Al^2O^3 + Fe^2O^3$.

TABLEAU IV

Numéros	Nature de la matière première	Graisse brute totale	Différence	Durée de l'extraction	H^2O	Dissolvant
1	A Os de bœufs finement moulus, non séchés.	9,08 °/₀ méthode française		6 heures	11,80 °/₀	Sulfure de carbone
1	B Os de bœufs finement moulus, séchés.	9,50 » méthode anglo-allemande	+ 0,42 °/₀	»	»	
2	A Os de bœufs grossièrement concassés, non séchés	11,31 »	»	12 »	12,57	
2	B Os de bœufs grossièrement concassés, séchés.	12,69 »	+ 1,38 »	12 »	»	

Ces exemples, tirés de la pratique, montrent suffisamment que les règles établies par Shukoff et Schestakoff pour le dosage de la graisse pure sont aussi applicables au cas qui nous occupe. Il est à remarquer que, lors de l'extraction, la benzine agit aussi comme déshydratant et que les rendements obtenus par la méthode anglo-allemande sont à plus élevéscause de la solubilité plus grande des savons dans la benzine. Des os alimentaires provenant de l'étranger ont fourni, à l'extraction par la benzine, les quantités suivantes de graisse brute.

1. 140 quintaux d'os ont fourni 10,5 quintaux de graisse . . . . . . = 7,50 °/₀
Graisse dans le résidu . . . . 1,53 »
9,03 °/₀

2. 144 quintaux d'os ont fourni 11,5 quintaux de graisse . . . . . . = 7,98 »
Graisse dans le résidu . . . . 0,95 »
8,93 °/₀

3. 148 quintaux d'os ont fourni 11,8 quintaux de graisse	= 7,97 »
Graisse dans le résidu	1,64 »
	9,61 %
4. 144 quintaux d'os ont fourni 11,6 quintaux de graisse	= 8,06 »
Graisse dans le résidu	1,11 »
	9,17 %
Moyenne.	9,22 »

Une expérience de laboratoire avec des os séchés a donné 9,50 % de graisse brute, soit une différence en plus de 0,28 %. Si l'on tient compte de la manière un peu sommaire dont la graisse mise en tonneaux est pesée, on reconnaîtra que cette concordance est tout à fait satisfaisante. Si, dans le travail en grand, on emploie comme dissolvants le sulfure de carbone, l'éther et la benzine à point d'ébullition peu élevé, qui exercent une action déshydratante peu considérable, ou le chloroforme et le tétrachlorure de carbone qui possèdent la faculté de dissoudre en plus forte proportion les savons et d'augmenter, de cette manière, les rendements, ou que l'on combine les deux méthodes, la même matière première peut donner des différences de résultats très notables.

L'étude pratique des dissolvants employés pour l'extraction industrielle de la graisse des os m'a amené à la conclusion que la benzine est le dissolvant le plus approprié au travail en grand. Par contre, pour les expériences de laboratoires et les analyses de la graisse d'os, c'est l'éther qui donne les meilleurs résultats. Dans ce dernier cas, la graisse extraite des os peut être considérée, sans erreur appréciable, comme de la graisse pure, tandis que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, etc., se comportent, sous ce rapport, tout autrement. Toutefois, le dosage de la cendre donne un moyen de contrôle très efficace. La benzine est un dissolvant favorable en tant qu'elle agit comme déshydratant et détermine la dissolution d'une plus grande quantité de graisse ; d'autre part, elle extrait moins de savons calcaires. Pour le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, c'est l'inverse qui a lieu. Il peut donc arriver qu'il y ait compensation et que les différences de rendement obtenues avec les dissolvants en question ne soient pas grandes. Mais, dans les travaux analytiques, il faut s'arranger de manière à laisser le moins de place possible au hasard.

3. *Cendre.* — Il convient d'opérer l'incinération dans une capsule de platine tarée, après avoir préalablement séché la graisse. La teneur en matière minérale de la graisse ne doit pas dépasser 10 %. Le dosage des parties constitutives de la cendre n'offre pas de difficulté, mais, d'une manière générale, il n'a qu'une importance secondaire dans l'analyse technique. Dans certains cas, le dosage du fer est indiqué, surtout lorsqu'on constate une attaque marquée des appareils par la graisse rance. Tandis que les acides gras contenus dans la graisse à l'état de savons doivent être portés sur le compte de la graisse pure, la chaux ou le carbonate de chaux doit être rangé dans la cendre. De cette manière, on évite les plus grosses erreurs, étant donné que les méthodes d'analyse et d'extraction manquent complètement d'unité.

4. *Dosage de la graisse pure.*— Je n'ai à ajouter rien de purement analytique aux méthodes déjà connues. Mais je crois utile de faire remarquer que, dans le cas où on emploie un dissolvant qui dissout les savons en même temps que la graisse, on peut facilement et rapidement déterminer la teneur en graisse pure du produit en soustrayant le poids de la cendre. Dans l'analyse de la graisse d'os, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme rendent de bons services. Mais il en est autrement lorsqu'il s'agit d'extraire la graisse des os. Comme, dans le travail industriel, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone ne sauraient être employés, il reste dans les os des quantités plus ou moins notables de savons et d'acides gras libres. Si l'on désire déterminer par des expériences de laboratoire combien il reste encore de graisse dans les os dégraissés, le choix du dissolvant à employer n'est pas du tout indifférent. Si l'on emploie l'éther, la majeure partie de la graisse contenue dans les os à l'état de savon n'est pas extraite. Comme l'extraction industrielle de la graisse se fait au moyen de la benzine et que celle-ci s'empare des savons, les résultats obtenus dans l'extraction à l'éther ne donnent qu'une idée imparfaite de ce que sera le travail en grand.

D'autre part, quand on se sert de chloroforme et de tétrachlorure de carbone, la totalité des savons entre en solution et, même en défalquant du poids de la graisse celui de la matière minérale, on arrive encore à des résultats qui sont au-dessus de la vérité. Il en est de même pour le dosage de la graisse dans les os non encore dégraissés. Dans ce dernier cas, il convient de traiter les os à la benzine jusqu'à complet épuisement. Pour le dosage de la graisse totale, on fera bien d'épuiser par le chloroforme et le tétrachlorure de carbone et de déterminer ensuite la matière minérale contenue dans la graisse, tandis que pour le dosage de la graisse pure on se servira avec avantage de l'éther.

5. *Recherche des graisses étrangères.*— La graisse d'os contient quelquefois de la graisse à cuirs, de la graisse de cheval, de l'huile de sabots, etc. Le meilleur moyen pour s'assurer de la pureté de la graisse d'os consiste à déterminer son indice d'iode. L'indice d'iode de la graisse pure fondue et filtrée est située entre 44 et 62, moyenne 53. La graisse de cheval a pour indice d'iode 79, l'huile de pieds de cheval 74, l'huile d'os, l'huile de sabots de bœuf 68 à 74. Ces indices d'iode diffèrent tellement entre eux qu'il est possible de déceler la présence des graisses étrangères par la simple détermination de cette constante. La détermination de l'indice de saponification n'est d'aucune utilité à ce point de vue.

Indices d'acide et de saponification de quelques copals.

Par **MM. W. Lippert** et **H. Reissiger.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1900, p. 1047.)

L'ouvrage publié au courant de cette année par M. P. Dietrich [1], montre que, pour un grand nombre de copals qui sont employés dans l'industrie des vernis, les données analytiques — indice d'acide, indice de saponification, etc., — manquent totalement ou en partie. C'est ainsi qu'au point de vue analytique, on sait peu de chose du précieux copal de Cowry, de même que du copal de Brésil. La même remarque s'applique au copal de Manille qui est le plus employé dans la fabrication des vernis. Quelques auteurs ont publié toute une série de nombres analytiques se rapportant à des produits désignés sous le nom collectif de copals, sans indiquer d'une manière plus précise la nature ou même la provenance de chaque résine individuelle. Que des données analytiques ainsi présentées soient dépourvues de toute valeur, nul ne saurait le nier et M. A. Tschirch [2] dit avec raison. dans son dernier ouvrage, que par cette pratique, la confusion, déjà assez grande par elle-même, devient encore plus grande. Toutes les prescriptions et recettes que l'on trouve dans les ouvrages spéciaux ayant trait à la fabrication des laques et vernis sont à peu près dénuées de valeur, si les résines à employer ne sont pas exactement définies. En règle générale, toute analyse non accompagnée de la désignation exacte du copal analysé n'a aucun sens.

Pour la détermination de l'indice d'acide, nous avons choisi la méthode de la détermination exacte. On sait que la même méthode a été suivie par Kremel, Williams, Schimdt et Erban, E et K. Dietrich [3]. Comme dissolvants universels, nous avons employé des mélanges d'alcool et de chloroforme et d'alcool et d'éther.

1 gramme de copal, réduit en une poudre extrêmement fine, est d'abord traité par 10 grammes de chloroforme et 25 centimètres cubes d'éther. Après quelques heures de repos, on ajoute 25 centimètres cubes d'alcool (l'addition d'une plus grande quantité d'alcool détermine souvent la formation d'un précipité), et on chauffe doucement au bain-marie. Si le copal ne se dissout pas, il convient d'essayer de le dissoudre dans l'éther ou, le cas échéant, dans un mélange de parties égales d'éther et d'alcool. Il faut s'assurer que le copal est réellement entré en solution et ne pas se laisser tromper par la propriété qu'il a de gonfler dans certains liquides et de devenir transparent. La dichlorhydrine, recommandée par Flemming [4] comme dissolvant universel des résines, n'a pu être utilisée, étant donné que, comme l'a déjà montré Valenta [5], la plupart des copals ne s'y dissolvent qu'après avoir été chauffés et forment des solutions brunes. Si, pour dissoudre le copal, on a eu à chauffer doucement, il convient de laisser refroidir la solution avant de la titrer ; dans le cas contraire, le chloroforme est décomposé par l'alcali avec formation d'acide formique. Nous nous servons, pour le titrage, d'une solution décinormale de potasse alcoolique avec la phénolphtaléine comme indicateur.

L'emploi du chloroforme, dans la détermination de l'indice de saponification est à rejeter. Nous avons dû nous borner à faire dissoudre entièrement ou partiellement le copal dans un mélange alcool-éther, à ajouter ensuite 25 centimètres cubes de potasse alcoolique décinormale et à chauffer pendant une demi-heure au bain-marie.

La « saponification à froid », proposée par Henriques [6] et qui a trouvé sa place dans l'analyse des corps gras, ne donne pas, dans le cas de copals, de résultats utilisables. C'est surtout la formation de gâteaux résineux solides qui empêche de se rendre bien compte de la fin du titrage. Tandis que, dans l'analyse des graisses, ces gâteaux se redissolvent facilement à chaud, il faut, lorsqu'on a affaire aux copals, porter le liquide à l'ébullition pour arriver au même résultat, ce qui fait perdre tout l'avantage qu'offre la saponification à froid.

Malheureusement, nous n'avons déterminé les indices de saponification que pour une partie des copals examinés au cours de ce travail, ayant été empêchés de poursuivre nos expériences.

Copal d'Angola. — L'indice d'acide du copal blanc, 59 à 61, est voisin de celui trouvé par Williams, mais le copal rouge nous a fourni un indice d'acide notablement supérieur : 90. L'indice de saponification, 148 à 152, s'accorde avec celui donné par Schmidt et Erban, tandis que le nombre trouvé par Williams est plus faible.

Copal d'Angostura. — Magnifiques morceaux vitreux et jaunes, semblables au copal Zanzibar. Indice d'acide, 48.

Copal de Benguela. — L'article marqué « élect » présente des masses sphériques jaunes et limpides, tandis que l'article ordinaire est souillé d'impuretés. Celui-ci donne, après purification, un indice d'acide plus élevé que celui-là. L'indice de saponification est situé entre 111 et 126.

Copal du Brésil. — Belles sphères vitreuses faiblement colorées en fauve. Les produits de qualité inférieure ont une teinte rougeâtre, contiennent des impuretés et présentent des formes irrégulières. L'indice d'acide et l'indice de saponification s'accordent complètement. Le copal du Brésil peut donc être considéré comme exempt d'éthers.

---

(1) *Analyse der Harze*, Springer, Berlin.
(2) *Die Harze und Harzehalter*, Leipzig.
(3) Brevet allemand, n° 84146.
(4) *Analyse der Harze*, p. 123.
(5) *Analyse der Harze*, p. 24.

Copal du Cameroun. — E. Gilg (1) a étudié spécialement ce copal. Aisément soluble dans l'alcool, ainsi que dans le mélange alcool-éther. Indice d'acide, 106 à 109.

Copal de Cowry. — On ne trouve jamais dans le commerce de morceaux tout à fait incolores et limpides. Même les sortes les plus vitreuses et les plus claires sont toujours troubles. Celles-ci ont un indice d'acide un peu plus élevé, 81, tandis que les produits courants, qui sont très troubles, donnent des nombres plus faibles, mais toujours voisins de 64. L'indice de saponification 64,2, trouvé par Williams, se confond avec l'indice d'acide constaté par nous. Même, un copal brun qui était caractérisé par une grande dureté et considéré comme une sorte particulière, a donné à peu près le même indice d'acide, 65 à 70. L'indice de saponification variait de 95 à 109.

Résine de Dammar. — Suivant Dietrich (2), le titrage direct donnerait avec cette résine des nombres trop faibles. Mais, pour un grand nombre de produits dissous dans un mélange alcool-éther, nous avons trouvé des nombres très concordants et supérieurs à 30. D'après les recherches de Graf. Tschirch, et Glimann (3), la résine de Dammar est exempte d'éthers et renferme environ 23 °/₀ d'acide dammarolique $C^{56}H^{80}O^{8}$, ce qui correspond à un indice d'acide de 30. Mais nos recherches personnelles ont montré que l'indice d'acide de cette résine doit être reporté vers 35. Comme le fait ressortir Dietrich, la détermination de l'indice a une grande importance pour l'achat de poudre de Dammar, étant donné que celle-ci est souvent falsifiée par l'addition de colophane. Par conséquent, plus le produit est falsifié, plus son indice d'acide doit être élevé. Dans la fabrication des laques, contrairement à ce que dit Dietrich, le Dammar n'est pas fondu comme les copals, mais est directement dissous dans l'essence de térébenthine à la température de 145 à 150°. La résine ainsi traitée doit se dissoudre complètement et fournir une solution limpide et incolore. Cet essai donne la mesure de la valeur du produit. On apprécie le plus, dans le commerce, le Dammar de Batavia qui donne les solutions les plus claires et les plus limpides, tandis que le Dammar de Padang, tout en étant blanc, fournit des solutions laiteuses.

Copals de Madagascar et de Zanzibar. — D'après Gilg (4), le copal de Madagascar se rapproche le plus du précieux copal de Zanzibar. Il lui est presque égal sous le rapport de la dureté et de la couleur. Le copal de Madagascar ne diffère du copal de Zanzibar qu'en ce que la « chair de poule » qui caractérise celui-ci, lui fait défaut. Il se dissout, en outre, en très peu de temps et presque entièrement dans un mélange alcool-chloroforme, tandis que le Zanzibar n'est que partiellement soluble dans la plupart des dissolvants. Mais Tchirch et Stephan ont montré que le copal de Zanzibar, abandonné pendant longtemps avec de l'alcool, s'y dissout complètement. L'indice d'acide 60 que nous avons trouvé pour le copal de Madagascar, est voisin de celui assigné par Dietrich au copal de Zanzibar. Mais, comme, d'après Tschirch et Stephan, le copal de Zanzibar est exempt d'éthers et renferme 80 °/₀ environ d'acide trachylolique $C^{56}H^{88}O^{8}$ et environ 4 °/₀ d'acide isotrachylolique, l'indice d'acide théorique de ce copal doit être situé entre 100 et 105, et, par conséquent, le nombre trouvé par Dietrich est considérablement au-dessous de la vérité. En déterminant à chaud l'indice d'acide, nous avons trouvé des nombres variant de 88 à 102 et qui étaient voisins de la théorie.

Copal de Manille. — Nous avons étudié ce copal de plus près. Il diffère du copal de Cowry en ce qu'il est plus clair et plus limpide, tout en renfermant toujours un noyau trouble. Mais, sous le rapport de la dureté, il est considérablement inférieur au copal de Cowry. Le produit du commerce varie beaucoup au point de vue de la qualité. Les morceaux bruns et vitreux sont souvent offerts sous le nom de copal de Bornéo, tandis que la résine en menus morceaux, tendre au point de fondre au soleil, est connue dans le commerce sous le nom de « copal de Manille soluble dans l'alcool ». Il faut noter que tous les copals de Manille, même les variétés dures et vitreuses, sont aisément solubles dans l'alcool.

Les variétés claires et dures ont des indices d'acide variant de 103 à 111, tandis que les variétés tendres nous ont donné des nombres situés entre 144 et 148. Indice de saponification, 147 à 152.

Suivant Dietrich et Tschirch, le copal de Manille appartient aux résines de diptérocarpées et devrait, par conséquent, être exempt d'éthers. Nous avons donc cherché à déterminer, comme l'a fait Henriques (1) pour le colophane, l'indice d'acide des acides reprécipités.

Comme la résine traitée par l'acide chlorhydrique retient toujours de l'acide minéral, nous avons évité d'employer un excès d'acide. La solution neutralisée après la détermination de l'indice de saponification a été étendue d'eau, l'éther et l'alcool ont été chassés au bain-marie, et le liquide a été additionné goutte à goutte d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la portion filtrée ne donnât plus de précipité. Les précipités ont été recueillis sur un filtre et lavés à fond. Les acides reprécipités étant peu solubles dans un mélange alcool-éther, et, par contre, aisément solubles en présence de chloroforme, la résine régénérée a été dissoute dans un mélange alcool-chloroforme. L'indice d'acide retrouvé, 102 à 108, est suffisamment voisin de l'indice trouvé en premier lieu pour que le copal de Manille puisse être considéré comme exempt d'éthers.

Copal de Sierra-Leone. — Petits morceaux sphériques et clairs. Les qualités inférieures sont foncées ou noires par suite de la présence d'impuretés. Indice d'acide, 78 à 82. Ce nombre s'accorde avec celui trouvé par Williams. Dans le tableau suivant, nous avons consigné les indices d'acide des copals examinés.

---

(1) *Chem. Rev.*, 1892, p. 21.
(2) *Analyse der Harze*, p. 127.
(3) *Harze und Harzehalter*, p. 259.
(4) *Loco cit.*

INDICES D'ACIDE

Copals	Dissolvants		
	Alcool	Alcool éther	Alcool-chloroforme
Angola blanc	»	59 à 61 p. s.	»
Angola rouge	»	81 à 82 p. s.	90 s.
Angostura	»	28 à 35 d. s.	48 s.
Benguela « élect. »	25 à 30 d. s.	61 à 62 p. s.	»
Benguela ordinaire	»	84 à 87 p. s,	»
Brésil « élect. »	»	» » t. s.	153 à 158
Cameroun	106 à 109 c. s. à chaud	» »	106 c. s.
Cowry « élect. »	»	81 c. s.	»
» clair ordin.	»	64 c. s.	63 c. s.
» foncé	»	66,5 à 70 c. s.	68 à 70 c. s.
Dammar	»	33 à 35 c. s.	»
Madagascar	»	25 à 30 d. s.	103 à 108 c. s.
Manille « élect. »	103 c. s.	105 à 111 c. s.	60 c. s. ind. ac. de la résine régénérée 102 à 108)
» soluble dans l'alcool	144 à 148 c. s.	»	»
Sierra Leone	»	78 à 82 c. s.	»

s. = soluble ; p. s. = partiellement soluble ; d. s. = difficilement soluble ; c. s. complètement soluble.

INDICES DE SAPONIFICATION ET D'ÉTHERS

Copals	Saponification	Ethers
Angola rouge	148 à 152	58 à 62
Benguela élect.	111 à 128	50 à 64
Brésil élect.	148 à 157	1 à 5 (?)
Cowry clair ord.	95 à 109	32 à 39
Manille élect.	147 à 152	44 à 50
Zanzibar	88 à 102	»

Si l'on jette un coup d'œil sur les méthodes de détermination de la valeur des copals, au point de vue de la fabrication des laques, on trouvera que les réactions quantitatives, quelque importantes qu'elles soient, ne viennent qu'en seconde ligne. Avant d'être employés pour la fabrication, les copals doivent être soumis à une fusion qui les rend solubles dans le véhicule que l'on se propose d'employer. C'est pourquoi l'essai dit de fusion est décisif. Suivant la nature du produit obtenu par fusion, les copals sont reconnus bons ou mauvais. Les réactions quantitatives ne servent qu'à identifier la matière première et à reconnaître si elle a été falsifiée ou non.

Au point de vue pratique, la détermination de l'indice d'acide est utile dans le cas des éthers de la colophane, de la résine artificielle. On sait que les acides de la colophane s'éthérifient facilement avec la glycérine, surtout dans le vide (Brevet allemand du Dr E. Schaal). Ces éthers présentent les caractères des copals et, en raison de leur « neutralité », ils sont souvent employés dans la fabrication des vernis exempts d'acide pour métaux. Plus la couleur est claire, plus la dureté est grande, et plus l'indice d'acide est faible, plus la valeur du produit est grande. Nous avons trouvé que la plupart des éthers que nous avons eu à examiner n'étaient jamais complètement neutres et donnaient des indices d'acide variant de 17 à 45. Comme les éthers de résines ne sont plus que très difficilement saponifiables (même par la potasse alcoolique), il suffit, pour la détermination de l'indice d'acide, de chauffer 1 gramme du produit avec 50 centimètres cubes d'alcool neutre au bain-marie jusqu'à l'ébullition. L'éther fond et les acides libres entrent en solution. Le titrage se fait ensuite comme à l'ordinaire.

Analyse de la cire d'abeilles.

Par **M. J. Werder**.

(*Chemiker Zeitung*, XXIV, p. 967.)

Le traité d'analyse des graisses et des cires de Bénédikt et Ulzer, paru en 1897, décrit les méthodes d'essai alors connues ; depuis cette époque on a publié divers mémoires sur les cires. Citons un travail de K. Dieterich (1) ; cet auteur a étudié la méthode de saponification à froid de Henriques et, contrairement à l'opinion de Herbig, a obtenu de bons résultats. S. Weinwurm (2) a fait quelques communications intéressantes sur la détermination des paraffines, de la cérésine et des résines dans la cire. Nous reparlerons plus loin de ses essais. Kremel (3), Morpurgo (4), Dieterich (5) et l'auteur de ce tra-

(1) *Helfenberger Ann.*, 1897. — (2) *Chem. Ztg.*, 1897, 519. — (3) *Id.* 1894, 1516.— (4) *Chem. Ztg.*, 1898, 108.
(5) *Id.* 1898, 128.

vail (1), ont étudié les pouvoirs réfringents. Les deux premiers de ces auteurs estiment que le réfractomètre ne peut servir qu'à déceler les falsifications grossières. Dieterich rejette aussi l'emploi de cet instrument, mais pour d'autres motifs que Kremel et Morpurgo ; en effet, la température élevée à laquelle doivent être effectuées les mesures qui se font au butyroréfractomètre est une cause de détérioration rapide de cet instrument. L'auteur de ce mémoire a pu aussi reconnaître ce fait ; néanmoins il estime que, faite avec un appareil résistant, ces mesures présentent de la valeur comme essai préliminaire. Funaro (2) confirme ce fait, il a trouvé que le pouvoir réfringent de la cire pure à 40° oscille entre 42 et 45 degrés, que donc il ne subit que de faibles variations.

Dieterich (3) a fait aussi de nouvelles observations sur l'importance de l'indice d'iode dans l'analyse des cires ; il a montré que, dans la détermination des falsifications, il ne devait être utilisé que sous réserves.

Ahrens et Hett (4) ont attiré l'attention sur une méthode excellente et trop peu appréciée, à leur avis, pour doser les hydrocarbures dans la cire d'abeilles et pour reconnaître, en particulier, les paraffines et cérésines. La base de la détermination quantitative de ces corps est la méthode de Buisine. D'après leurs données, la teneur en hydrocarbures varie entre 12,7 et 17,3 %. Ce procédé nécessite des appareils spéciaux de chauffage et des tubes pour fusion ; il est peu commode et aura de la peine à entrer dans la pratique courante.

Ginsburg (5) préconise la saponification de la cire au moyen de la potasse alcoolique ; les hydrocarbures surnagent en formant une couche huileuse. Buchner avait, du reste, déjà fait cette remarque. L'auteur différencie la paraffine des cérésines par le point de fusion de la substance ainsi obtenue ; les premières fondent au-dessus de 70°, les secondes entre 60° et 65°. On ne peut évidemment rien espérer de cette méthode.

Les procédés de détermination des éthers et de l'indice de saponification s'écartent beaucoup les uns des autres, surtout en ce qui concerne la nature et la durée du chauffage. Il est extraordinaire qu'un mode de faire unique n'ait encore pu s'introduire. Hübl, qui a donné le premier une méthode, recommande de chauffer 45 minutes au bain-marie ; Becker, 30 minutes, mais sous 5 centimètres de pression. D'après Buchner, il faut chauffer 1 heure sur une toile métallique.

Woy veut qu'on réunisse le ballon où se fait l'opération avec un extracteur de Muller, pour maintenir constant le volume de liquide. Glodt-Guyer estime qu'il faut chauffer 2 heures. La quantité de substance employée par ces divers auteurs varie entre 2 et 10 grammes.

D'après notre expérience personnelle, 45 minutes au bain-marie ne sont pas suffisantes pour saponifier toutes les espèces de cire, lorsqu'on emploie 5 grammes de matière. Le fait suivant le prouvera. Quatre bougies de cire préparées avec des cires d'abeilles de provenance inconnue, ont donné les résultats suivants par la méthode de Hubl, qu'on a suivie point par point.

	Indice d'acide	Indice d'éther	Indice de saponification	Rapport
Bougie blanche n° 1	21,84	63,56	85,40	2,91
» » n° 2	22,40	66,64	89,04	2,97
» jaune n° 1	20,16	56,84	77,00	2,82
» » n° 2	19,88	64,96	88,84	3,27

Ces résultats nous semblent très surprenants, d'autant plus qu'en dehors de l'indice d'acide, les propriétés physiques étaient absolument normales.

On répéta alors les analyses en chauffant une heure et quart, sur une toile métallique, au réfrigérant ascendant. On obtint alors les résultats consignés ci-dessous, résultats qui montrent que l'on devrait introduire d'une façon très générale le procédé de Buchner. On n'a pas à craindre que le ballon saute (nous employons toujours un ballon d'Erlenmeyer), si l'on choisit un bec Bunsen en forme de champignon. Nous n'avons pas examiné si, comme l'affirme Weinwurm, cette méthode est plus ennuyeuse que celle qui consiste à chauffer 1/2 heure, en ballon couvert, au bain-marie et à chasser ensuite l'alcool par évaporation.

	Indice d'acide	Indice d'éther	Indice de saponification	Rapport
Bougie blanche n° 1	21,84	76,16	98,00	3,49
» » n° 2	22,40	79,52	10,192	3,55
» jaune. n° 1	20,44	72,24	92,68	3,53
» » n° 2	19,88	74,76	94,64	3,71

En versant de l'eau bouillante dans le ballon qui renferme la solution alcoolique de cire saponifiée, on obtient une solution parfaitement limpide qui, même aux fortes dilutions et après refroidissement, ne se trouble pas. Par contre, les cires renfermant de la paraffine et de la cérésine, que nous avons examinées comme contrôle de nos essais, donnaient, dans les mêmes conditions, une solution forte-

(1) *Id.* 1898, 38 et 59. — (2) *L'Orosi*, 1899, 109.
(3) *Chem. Ztg.*, 1899, 109. — (4) *Ztschrift. öffentl. Chem.* 1899, 91. — (5) *Chem. Ztg. Rep.*, 1899, 256.

ment trouble. Le trouble était d'autant plus intense, à dilution égale, que la teneur en ces impuretés était plus considérable. Au reste, dans le cas où la cire était souillée de ces composés, le contenu du ballon n'était déjà pas limpide, immédiatement après la saponification. Weinwurm avait déjà fait cette observation, comme nous le vîmes ensuite. Il signale ce fait caractéristique comme une preuve d'ordre qualitatif que la cire renferme des paraffines et des cérésines. Il opère cependant un peu différemment. Il chasse, par distillation, l'alcool mélangé à la cire saponifiée et ajoute ensuite de la glycérine qui ne dissout que les particules saponifiées, mais non les impuretés. Si l'on opère, pour déterminer les indices d'éther et de saponification, par la méthode que nous avons indiquée (au réfrigérant ascendant) il n'est besoin ni de chasser l'alcool ni d'ajouter de glycérine.

On peut reconnaître ainsi, qualitativement, une addition de paraffine ou de cérésine, inférieure à 5 %. Le contenu du ballon, qui renferme 5 grammes de cire, 25 centimètres cubes environ de potasse alcoolique 1/2 normale et 20 centimètres cubes d'alcool à 95 %, ne devient pas, dans ce cas, limpide au bout d'une heure de chauffe. Sur la toile métallique, le ballon étant muni d'un réfrigérant ascendant et si l'on ajoute au liquide encore chaud de l'eau chaude, on obtient une solution nettement trouble.

Nous avons institué des expériences pour voir si l'on pouvait, de cette façon, déterminer, au moins approximativement, la teneur en paraffine et cérésine d'une cire et introduire ainsi un nouveau critère de sa pureté. Les composés qui peuvent être extraits à l'éther et qui sont surtout l'alcool myricique et les hydrocarbures, nous ont paru propres à ce but. Nous ignorons si de semblables essais ont été déjà tentés et leur résultat, et nous serions reconnaissants à ceux qui nous les pourraient communiquer.

L'expérience se faisait de la façon suivante : on saponifiait, en chauffant sur une toile métallique, 2 grammes de cire avec 5 centimètres cubes de potasse alcoolique normale et 15 centimètres cubes d'alcool. L'opération se faisait dans un ballon de 70 centimètres cubes, muni d'un réfrigérant ascendant. On transvasait alors le liquide dans une capsule et l'on évaporait jusqu'à un volume de 15 centimètres cubes environ. Le résidu était mélangé de sable, puis extrait à l'éther exempt de matières grasses et d'eau dans un appareil de Soxhlet. On séchait à 100° le résidu de la solution éthérée, une graisse consistante. Les résultats suivants ont été obtenus avec 21 cires notoirement pures.

	Extrait éthéré %		Extrait éthéré %
1. Cire blanche	49,50	12. » de Turquie »	50,24
2. » moldave blanche	48,55	13. » de Zanzibar, jaune	50,71
3. » blanche	50,06	14. » de Suède, jaune	50,23
4. » jaune, provenance inconnue.	49,21	15. » du Mexique, jaune	49,43
5. » égyptienne, blanche . . .	51,89	16. » du Nord Africain, jaune . ,	52,09
6. » de Monte-Christo, brune . .	53,08	17. » blanche en pots	50,50
7. » italienne, jaune	49,40	18. » de Domingue brun-jaune . .	49,80
8. » alsacienne »	51,35	19. » à bougie, blanche	51,88
9. » égyptienne, puriss.	50,00	20. » » jaune	53,01
10. » de Hanovre, jaune	50,00	21. » » »	52,90
11. » du Brésil, jaune	51,85		

La teneur en composés solubles dans l'éther, après saponification, oscille donc entre 48,55 et 53,01 %. Ahrens et Hett ont trouvé que la proportion d'hydrocarbures, dans la cire d'abeilles, varie entre 12,7 et 17,3 %. Le point de fusion de l'extrait éthéré varie entre 71° et 74°.

Les paraffines ou les cérésines doivent naturellement augmenter la quantité d'extrait éthéré. En additionnant les cires pures de petites quantités de ces corps, nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Cire n° 3 du tableau précédent + 5 % de paraffine	55,13 % d'extrait
2. » n° 5 » » + 5 % de cérésine	54,20 » »
3. » blanche donnée comme pure par le vendeur	57,05 » »

Ce dernier échantillon, essayé par la méthode modifiée de Hübl, donna les résultats suivants

Indice d'acide	20,16
» d'éther	71,56
» de saponification	91,72
» Rapport	3,55
Essai qualitatif sur la paraffine : positif.	

Bien que les nombres déduits de la méthode de Hübl ne fussent pas anormaux, cette cire devait contenir environ 5 % de paraffine ou de cérésine.

Je citerai un cas où la détermination des composés solubles dans l'éther n'a pas permis de déceler une addition de 5 % de cérésine. Nous avions une cire jaune, bien purifiée, de provenance suisse, pour laquelle nous obtînmes les résultats suivants :

Indice d'acide	20,12
» d'éther	70,82
» de saponification	90,94
Rapport	3,52
Essai qualitatif des paraffines : o	

Après saponification, cette cire ne donnait que 47,43 % d'extrait éthéré ; après addition de 5 % de cérésine, 51,84 %, de 8 % de cérésine, 54,15 %. C'est-à-dire que le mélange avec 5 % de cérésine ne donnait pas plus d'extrait qu'une cire pure. Par contre, l'essai qualitatif donnait naturellement un résultat positif.

Sur l'analyse de la cire.

Par **M. K. Dieterich.**

(*Chemiker Zeitung*, XXIV, p. 995.)

Quelques jours avant l'apparition de l'intéressant travail de M. J. Werder (1), j'avais envoyé à un autre journal un court extrait de quelques expériences, qui m'avaient amené à des résultats analogues à ceux obtenus par ce savant.

C'est le cas, en particulier, pour ce qui concerne la durée de la saponification de 5 grammes de cire. Une cire, examinée d'après la méthode que nous avons donnée, en 1897 (2), fut trouvée pure, un autre chimiste la déclara frelatée. Notre méthode nous donna, de nouveau, des chiffres normaux. Cette cire avait été examinée par l'acheteur en saponifiant 5 grammes de cire avec 20 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale et en chauffant une demi-heure au réfrigérant ascendant. Quand nous reprîmes cette analyse, nous trouvâmes qu'en employant 3 grammes au lieu de 5, les résultats étaient normaux. Il faut attribuer ce fait à ce que la quantité de potasse n'est pas suffisante si l'on ne chauffe qu'une demi-heure 5 grammes de cire, et non 3 grammes. Pour 5 grammes, d'après ce que nous avons trouvé, il faut environ le double de potasse ; on peut aussi, comme Werder l'indique, faire bouillir pendant 1 heure 1/4. Bien que les 20 centimètres cubes de potasse soient suffisants en théorie, pour saponifier 5 grammes de cire, il semble qu'il en faut un excès notable pour que la réaction soit totale. Pour garder l'avantage de la rapidité, je proposerai donc d'employer 3 grammes de cire et de ne chauffer qu'une demi-heure.

M. Werder et moi, nous sommes donc arrivés en même temps et par des voies différentes au même rés ultat. Nous faisons actuellement des essais pour déterminer la limite supérieure de saponification et les quantités minima et maxima de potasse nécessaires. En tous cas, ces faits montrent à l'évidence, combien il est nécessaire que toutes les analyses de cire soient faites par une même méthode et dans des conditions identiques

---

Détermination de l'indice d'iode, par J.-J.-A. Wijs (*Analyst*, 1900, 25, 31).

Comme suite au travail de Lewkowitsch (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1899, 1057), l'auteur fait les remarques suivantes.

1. Indice d'iode de l'alcool allylique. —Les différences de l'indice d'iode de cette substance observées par Lewkowitsch et par l'auteur sont dues à un excès variable d'iode. L'auteur emploie toujours un excès d'environ 75 %, tandis que Lewkowitsch opère en présence d'un excès de 75-100 %.

2. Influence du temps sur la solution acétique du chlorure d'iode.— Le fait constaté par Lewkowitsch que l'action d'une solution à 95 % d'acide acétique décroît de 4 % dans l'espace de 64 heures, n'est pas confirmé par l'auteur. Son réactif ne perd que 0,3 % au bout de 96 heures. Il estime que l'acide acétique employé par Lewkowitsch était moins pur.

3. Influence du temps sur l'action du réactif de Hübl. —La réaction n'est complète, au bout de 6 7 heures que lorsque le réactif est fraîchement préparé, c'est-à-dire vieux de 16 heures, et lorsqu'il y a en présence un excès de 75 % d'iode. Les huiles à indice d'iode élevé doivent rester en contact au moins 25 heures, avec le réactif de Hübl, pour peu qu'il soit un peu vieux (5 jours).

Dosage du sucre dans les savons à la glycérine, par Freyer. (*Oesterr Chem. Zeit.* 1900, 3, 25).

On classe, dans le commerce, tous les savons transparents parmi les savons à la glycérine, même s'ils sont exempts de glycérine. A l'heure actuelle, on remplace la glycérine par le sucre (10-15 %) L'analyse de ces savons doit porter sur le sucre de canne, le dextrose et la dextrine. A cet effet, on dissout 16-25 grammes de savon dans 50-100 centimètres cubes d'eau, on ajoute une solution de chlorure de baryum à 10 %, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La liqueur est portée à 260 centimètres cubes, en admettant que le précipité produit par le chlorure de baryum occupe 10 centimètres cubes. On filtre, on polarise la liqueur filtrée, on réduit le sucre réducteur s'il y a lieu, et on polarise de nouveau. On peut aussi doser gravimétriquement le sucre après inversion.

Séparation de l'acide oléique des autres acides gras, par J. Lewkowitsch (*Analyst*, 1900, 15, 64).

Pour séparer l'acide oléïque d'autres acides gras, deux méthodes ont été proposées, et l'auteur estime qu'aucune d'elles ne donne de bons résultats, au point de vue quantitatif.

La méthode de Twitchell est basée sur l'insolubilité des acides gras non saturés dans l'éther de pétrole, après traitement préalable à l'acide sulfurique. Par cette méthode, l'auteur a trouvé, dans un échantillon d'acide oléique du commerce à 90 % d'acide oléique réel, 21,6-25 % d'acides solubles. Un autre échantillon contenant, suivant son indice d'iode, environ 7,25 % d'acides gras solides, a donné par cette méthode, 35,36-44,30 % d'acides solubles dans l'éther de pétrole. Les meilleurs résultats ont été obtenus en refroidissant l'acide oléique dans l'eau glacée et le laissant en contact avec l'acide sulfurique pendant 12 heures, avant l'addition de l'éther de pétrole. Mais, même dans ce cas, la quantité d'acides solubles avait atteint 15,36-16,58 %.

La méthode de Farnsteiner consiste à traiter les sels de baryum des acides gras par la benzine contenant une petite quantité d'alcool. Les sels des acides plus saturés que l'acide oléique seraient solubles dans ce véhicule. Or, il n'en est rien, d'après l'auteur. Quoiqu'en dise Farnsteiner, l'oléate de baryum se dissout dans la benzine, et il est plus soluble encore dans la benzine contenant une petite quantité d'alcool.

---

(1) *Chem. Ztg.*, 1900, 967. — (2) *Helfenberger Annalen*, 1897.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 décembre. — M. H. Poincaré fait hommage à l'Académie de la deuxième édition de son ouvrage intitulé : « Electricité et optique ».

— M. Painlevé est élu membre de la section de géométrie en remplacement de M. Darboux, nommé Secrétaire perpétuel pour les sections de sciences mathématiques.

— Examen des mœurs des abeilles au double point de vue des mathématiques et de la physiologie expérimentale. Note de M. Abraham Netter.

— Observations des Léonides et des Biélides, faites à Athènes. Note de M. Eginitis.

— Observations du Soleil, faites à l'observatoire de Lyon, pendant le troisième trimestre de 1900. Note de M. J. Guillaume.

— Observations des Léonides faites à Rome, du 14 au 15 novembre 1900. Note de M. Rodriguez.

— Sur les fonctions bornées et intégrables. Note de M. Léopold Tejér.

— Sur la méthode de la moyenne arithmétique de Neumann. Note de M. W. Stekloff.

— Sur la chaleur spécifique moléculaire des composés gazeux formés avec condensation. Note de M. Ponsot.

— Sur la concentration aux électrodes dans une solution, avec rapport spécial à la libération d'hydrogène par l'électrolyse, d'un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique. Note de M. J. S. Sand.

On suppose que la solution est contenue dans un vase cylindrique infini, bordé d'un côté par l'électrode, et l'on représente les concentrations mesurées en équivalents par unité de volume par c (la concentration uniforme initiale par c_0), les distances de l'électrode par x, le temps depuis le commencement de l'expérience par t, la densité constante et uniforme du courant par i, les nombres de transport de l'anion et du cation par n_a et n_c, le coefficient de diffusion du sel par k et la constante de Faraday de 96 540 coulombs par g-équivalent par f.

La formule

$$c = c_0 - \frac{2i(1 - n_e)}{\sqrt{\pi} f} \sqrt{\frac{t}{k}}$$

permet alors de calculer, avec une exactitude suffisante pour beaucoup d'applications, la concentration aux électrodes soit d'un mélange, soit d'un sel simple.

Comme conséquence des applications de cette formule, il doit être possible d'empêcher l'évolution d'hydrogène pendant l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de cuivre, en agitant très fortement le liquide, même dans les cas où l'hydrogène semble être produit tout de suite, quand on n'agite pas. L'auteur a trouvé, par exemple, que dans un cas où 61 % des équivalents libérés pendant la première minute consistaient en hydrogène, on pouvait empêcher complètement l'évolution de ce gaz par une agitation vigoureuse du liquide. Il est évident, par ce résultat, que les expériences par lesquelles la proportion est déterminée entre la quantité d'hydrogène et de cuivre libérée par diverses densités de courant, doivent être influencées d'une manière très grande par la nature du vase dans lequel l'électrolyse a lieu, et doivent être différentes, suivant que celui-ci est bien ou mal disposé pour faciliter la formation des courants de convection dans le liquide.

— Sur les spectres du samarium et du gadolinium. Note de M. E. Demarçay.

Le spectre de ligne du samarium est très peu caractéristique : les raies très nombreuses, faibles ou très faibles, pour la plupart entre 25 000 et 23 500, ne se prêtent guère, sauf trois d'entre elles, à la recherche du samarium, qui se retrouve mieux par son spectre d'absorption, découvert par M. Lecoq de Boisbaudran et bien des fois décrit depuis, ou bien, mais trop peu aisément pour la pratique, par ses spectres de fluorescence électrique signalés par M. Crookes.

— Action de la vapeur d'eau et de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau sur le molybdène et ses oxydes. Note de M. M. Guichard.

Les expériences décrites dans cette note conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'oxydation du molybdène par la vapeur d'eau ne commence qu'à une température supérieure à 600° et voisine de 700° ;

3° Par oxydation progressive du molybdène dans la vapeur d'eau ou dans des mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau, on n'obtient jamais d'autres oxydes *anhydres* que le bioxyde MoO^2 et le trioxyde MoO^3;

3° Vers 800°, on peut obtenir du molybdène métallique par réduction totale de ses oxydes au moyen d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau de pression totale égale à la pression atmosphérique, toutes les fois que la tension de la vapeur d'eau dans le mélange est inférieure à 350 millimètres.

— Remarques sur la note de M. Lemoult intitulée : « Relations entre la constitution chimique des colorants du triphénylméthane et les spectres d'absorption de leurs solutions aqueuses. » Note de M. Ch. Camichel.

Dans une note antérieure, M. Lemoult avait montré que les colorants du triphénylméthane, qui ont deux atomes d'azote tertiaire en para du carbone central, donnent, en solution aqueuse, un spectre d'absorption possédant une bande lumineuse rouge ; à raison d'une molécule-gramme dans 1 000 litres d'eau et sous l'épaisseur de 6 millimètres, le milieu de cette bande occupe une position invariable pour ceux d'entre eux qui n'ont pas plus de ces deux atomes d'azote tertiaire et une position invariable, mais différente, pour ceux qui ont un troisième atome d'azote tertiaire.

Or, ce fait était connu depuis les recherches de MM. Camichel et Bayrac sur les dérivés des indo-

phénols. Ces recherches, parues en janvier 1896 (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 193) ont été étendues à une série de huit corps homologues :

Indophénol dérivé du thymol.	Indophénol dérivé du paroxylénol.
» » phénol ordinaire.	» » méthylparaéthylphénol.
» » carvacrol.	» » orthoéthylphénol.
» » méta crésylol.	» » méta isopropylphénol.

La conclusion de ces recherches avait été la suivante :

Si l'on dissout des poids de chaque corps (de la série des dérivés des indophénols) proportionnels aux poids moléculaires dans le même volume du dissolvant, les différents spectres obtenus présentent une bande rouge de position invariable.

— Sur la maille du réseau et la forme primitive d'un corps cristallisé. Note de M. Wallerant.

— La quinone, principe actif du venin du *Iulus terrestris*. Note de MM. Béhal et Phisalix.

Le venin du Iulus terrestris présente toutes les réactions de la quinone ordinaire ; en particulier, il réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal aussi neutre que possible, réaction qui n'avait pas été signalée jusqu'ici.

— Le venin des Scolopendres. Note de M. S. Jourdain.

L'action du venin sur les petits mammifères (souris, mulots, etc.) et les oiseaux de petite taille, se montre très prompte. Les mouvements volontaires sont bientôt abolis, l'animal tombe sur le côté et ne tarde pas à succomber (On sait que les Chilopodes se nourrissent de proies vivantes, et que, pour immobiliser celles-ci, comme les serpents, ils se servent de leur venin). Chez l'homme, les accidents consécutifs à la morsure de la Scolopendre se bornent à une inflammation locale assez douloureuse ; mais ces accidents, assez fréquents dans les pays chauds, ne sont jamais mortels.

— Sur la pression osmotique du sang et des liquides internes chez les poissons sélaciens. Note de M. E. Rodier.

— Les Echinides et les Ophiures de l'expédition antarctique belge. Note de M. R. Kœhler.

— Sur les formations endogènes du champignon isolé des tumeurs cancéreuses. Note de M. Bra.

Séance du 17 décembre (Séance publique annuelle). — Le discours d'usage est prononcé par M. Maurice Lévy, qui passe en revue les conquêtes de la science au xixe siècle. Ce sujet, qui tend à devenir un lien commun depuis que la presse quotidienne le débite en menues tranches au gros public, ne saurait être traité d'une façon complète et vraiment scientifique, dans l'allocution tout académique qui précède une distribution de prix. M. Maurice Lévy a su cependant l'agrémenter de quelques belles idées générales et de quelques bons mots, qui ne sont pas tous des mots d'esprit. Tel celui-ci : « Ainsi, on voit que le canon nous instruit de bien des manières. C'est pourquoi, tout en restant très pacifiques, ne souhaitons pas la mort du canon, à charge de réciprocité de sa part, autant que possible. »

Après un hommage rendu aux membres de l'Académie des Sciences décédés au cours de l'année 1900, le Secrétaire perpétuel donne lecture des prix décernés :

Grand Prix des Sciences mathématiques. — M. Mathias Lerch, professeur à l'Université de Fribourg, en Suisse.

Géométrie :
Prix Bordin (Sciences mathématiques). — Le prix n'est pas décerné.
Prix Francœur. — M. Edmond Maillet.
Prix Poncelet. — M. Léon Lecornu.

Mécanique :
Prix extraordinaire de 6.000 francs. — MM. Laubœuf, Charbonnier, Aubusson de Cavarlay, de Jonquières.
Prix Montyon. — M. le colonel Lerosey.
Prix Plumey. — M. Moissenet, ingénieur en chef du Génie maritime.

Astronomie :
Prix Lalande, — M. Giacobini.
Prix Damoiseau. — M. J. Von Hepperger.
Prix Valz. — M. l'abbé Verschaffel.
Prix Janssen. — M. Barnard.

Statistique :
Prix Montyon. — M. du Maroussem. — *Mentions honorables :* MM. Barras et Pailhas.

Chimie :
Prix Jecker. — M. A. Béhal.

Botanique :
Prix Desmazières. — M. H. Bruchmann. — *Mention très honorable :* M. G. Istvanfi.
Prix Montagne. — MM. G. Delacroix et A. Boistel.

Anatomie et zoologie :
Prix Thore. — M. Seural.
Prix Savigny. — Le prix n'est pas décerné.
Prix Da Gama Machado. — Mme la comtesse de Linden, M. Paul Carnot, M. Michel Siedlecki et M. Bordas.

Prix Montyon. — MM. Hallopeau, Leredde, Guilleminot et Jules Soury. — *Mentions honorables :* MM. Nobécourt, Sabrazès et Paul Gallois.
Prix Barbier. — MM. Marage et Guinard. — *Mention honorable :* M. Brœmer et Suis.
Prix Bréant. — MM. Auclair et Paul Remlinger.
Prix Godard. — M. Léon Bernard.
Prix Parkin. — M. Henri Coupin.
Prix Rellion. — MM. Brault et Samuel Gache. — *Mentions honorables :* MM. Knopf et Jacquet.
Prix Mège. — Le prix n'est pas décerné.
Prix Dusgate. — M. Icard.
Prix Lallemand. — MM. Maurice de Fleury et de Nabias.
Prix du baron Larrey. — MM. Nimier et Laval.

Physiologie :
Prix Montyon. — M. Pachon et Mlle Joteyko.
Prix Pourat. — MM. Bergonié et Sigalas.
Prix Martin-Damourette. — M. Ed. Long.
Prix Philippeaux. — MM. Delezenne et Nicloux. — *Mention honorable* : M. Roussy.

Géographie physique :
Prix Gay. — M. Maurice Lugeon.

Prix généraux :
Prix Montyon (Arts insalubres). — MM. Trillat, Sévène et Cahen.
Prix Cuvier. — M. Fritsch. — *Mention honorable* : M. le Dr Joseph.
Prix Wilde. — M. Delépine.
Prix Vaillant. — MM. Henri Gautier et P. Osmond.
Prix Trémont. — M. Ch. Frémont.
Prix Gegner. — Mme Curie.
Prix Delalande-Guérineau. — MM. les capitaines Maurain et Lacombe.
Prix Jérôme Ponti. — MM. P. Girod et E. Massénat.
Prix Tchihatchef. — M. de Loczy.
Prix Houllevigue. — M. Wallerant.
Prix Boileau. — MM. Sauvreaux, Jules Delemer, Nau.
Prix Cahours. — MM. Mouneyrat et Metzner. — *Mention honorable :* M. Defacqz.
Prix Saintour. — M. Deburaux.
Prix fondé par Mme la marquise de Laplace. — M. Macaux.
Prix fondé par M. Félix Rivot. — MM. Macaux, de Schlumberger, Martinet et Hardel.

Séance du 24 décembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. P. Painlevé, dans la section de Géométrie, en remplacement de M. Darboux, élu Secrétaire perpétuel.

— Formules et Tables pour calculer les heures et hauteurs des pleines et basses mers, connaissant les hauteurs d'heure en heure. Note de M. E. Guyon.

— Sur les origines de la combinaison chimique. Union de l'argent avec l'oxygène. Note de M. M. Berthelot.

La combinaison entre l'argent et l'oxygène commence vers la température de 200° d'une façon presque insensible. Elle est d'abord très lente.

Elle a lieu sous la pression atmosphérique avec l'oxygène pur, et même sous la tension cinq fois plus faible que ce gaz possède dans l'air atmosphérique.

Elle s'effectue d'une façon de plus en plus rapide, à mesure que la température s'élève à 300° et vers 500-550°.

Les quantités d'oxyde, combinées dans un temps donné et subsistant après refroidissement, sont toujours minimes. Cependant, elles sont d'autant plus grandes que la température à laquelle on a opéré (jusqu'à 550°) a été plus élevée. Mais les réactions devenant plus lentes à mesure que la température est plus basse, on n'est pas assuré, d'ailleurs, d'avoir atteint une limite fixe, à supposer qu'il en existe dans ces conditions, et pour les pressions sous lesquelles les essais ont été faits.

La quantité d'oxygène, combinée dans un temps donné et dans des conditions similaires, a été trouvée à peu près la même avec l'oxygène sec et avec l'air, autant qu'il est permis d'en juger d'après les faibles absorptions mesurées. La proportion d'argent désagrégé a semblé également pareille. Les mesures effectuées avec l'oxygène et l'air humides répondent également à un état de combinaison similaire. Cet état, dans de telles conditions et sous toutes réserves, semblerait donc résulter surtout de la présence d'un excès d'oxygène en contact avec l'argent, plutôt que de la pression plus ou moins grande de l'oxygène dans le tube.

La combinaison va plus loin dans l'oxygène humide et en présence d'un corps capable de se combiner avec l'oxyde d'argent, tel que le verre, que dans l'oxygène sec : ce qui est conforme à l'explication thermochimique des affinités prédisposantes.

En même temps que la combinaison a lieu, une portion de l'argent se désagrège et se réduit en une sorte de poussière lanugineuse. Cette portion est beaucoup plus considérable que celle qui demeure combinée avec l'oxygène.

Il résulte de ces expériences que si la limite de température vers laquelle la combinaison commence s'accorde avec la théorie ordinaire de la dissociation, cette théorie est en défaut pour tout le reste. Il semble que les débuts de la combinaison, comme il arrive d'ailleurs dans une multitude de cas en

Physique et en Chimie, n'obéissent pas encore aux lois régulières, qui se manifestent lorsque le phénomène est dominé par une influence prépondérante qui détermine le régime permanent. Dans le cas actuel, c'est la tension de l'oxygène qui joue ce rôle.

— Oxyde de carbone et argent. Note de M. M. Berthelot.

Les expériences ont été faites avec de l'argent pur, battu en feuilles minces, et de l'oxyde de carbone sec, dans des tubes de verre scellés.

Vers 500-550° (quatre heures), l'argent se désagrège et se change en une poussière lanugineuse et filamenteuse, gris jaunâtre. Sur certains points, le métal est recouvert d'un enduit noirâtre et il se dépose en d'autres points des parcelles charbonneuses. On observe une production d'acide carbonique égale à 3,6 centièmes du volume initial.

Les réactions sont les mêmes, quoique moins accentuées, à 300°.

Le carbone déposé n'est pas le produit direct de la dissociation de l'oxyde de carbone. Ce dernier gaz, chauffé en tube scellé à 550°, fournit de l'acide carbonique, sans déposer de carbone. Celui-ci n'apparaît qu'à des températures plus élevées, et par suite de la décomposition d'un sous-oxyde de carbone gazeux, probablement C^2O :

$$\left\{ \begin{array}{l} 3\,CO^2 = C^2O + CO^2 \\ C^2O = CO + C \end{array} \right.$$

Telle est l'origine de la petite quantité de carbone qui se précipite à l'entrée des tubes. Mais, dans le cas actuel, le carbone déposé provient de la dissociation d'un argent-carbonyle, dissociation qui a lieu vers 300°.

— Hydrogène et argent. Note de M. M. Berthelot.

L'hydrogène maintenu en présence de l'argent, vers 500-550°, en tube scellé (cinq heures), donne lieu à des indices de désagrégation et à des traces de poussières lanugineuses, plus faibles que lorsqu'on opère avec l'oxygène ou l'oxyde de carbone. Ce phénomène résulte de la perméabilité de l'argent aux gaz vers la température rouge et à la formation probable d'un hydrure. La perméabilité aux gaz est démontrée par l'expérience suivante : si l'on chauffe sur une lampe à gaz un creuset d'argent rempli de bicarbonate de soude, de façon à chasser l'excès d'acide carbonique sans fondre le carbonate, l'opération étant répétée vingt à trente fois, le métal du creuset se charge de sodium, de façon à décomposer l'eau, et il devient fragile. Le métal alcalin ainsi combiné à l'argent résulte de l'action réductrice exercée sur le carbonate de soude par les gaz de la combustion, et notamment par l'hydrogène et l'oxyde de carbone, qui traversent l'argent échauffé en formant avec lui des composés transitoires.

— Sur le théorème d'Hugoniot et quelques théorèmes analogues. Note de M. P. Duhem.

— Le premier signe de la vie. Note de M. Augustus D. Waller.

— M. E. Fontaneau adresse une série de notes relatives à « Un mode de transformation des équations générales de l'hydrodynamique.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Une « Notice biographique sur A. Milne-Edwards », par M. Bernard Renault.

2° La 2e édition du « Cours élémentaire de Chimie », de M. A. Joannis.

— Sur les congruences dont les deux réseaux focaux sont cycliques. Note de M. C. Guichard.

— Compas homographique, réalisant par articulations l'homographie plus générale. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur la méthode moyenne arithmétique de Neumann. Note de M. W. Stekloff.

— Sur une série relative à la théorie d'une équation différentielle linéaire du second ordre. Note de M. A. Liapounoff.

— Sur les fonctions thêta à trois variables. Note de M. Krause.

— Le théorème du tourbillon en thermodynamique. Note de M. Jougnet.

— Les modifications permanentes des fils métalliques et la variation de leur résistance électrique. Note de M. H. Chevallier.

— Sur la force électromotrice d'aimantation. Note de M. René Paillot.

— Luminescence d'un gaz raréfié autour des fils métalliques communiquant à l'un des pôles d'une bobine de Ruhmkorff. Note de M. J. Borgman.

— Appareil permettant diverses applications physiologiques de la lumière produite par une lampe à incandescence. Note de MM. Foveau de Courmelles et G. Trouvé.

— Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Les isothermes d'un mélange. Note de M. F. Caubet.

— Contribution à l'étude des gaz raréfiés. Note de M. A. Colson.

On sait, d'après les expériences de M. Villard et de M. Chabaud, que les tubes soumis au vide de Crookes émettent de l'hydrogène, soit que ce gaz s'échappe du verre, soit que les rayons réducteurs, partis de la cathode pendant l'observation du spectre, proviennent de la décomposition de l'eau adhérente aux parois. Il résulte des expériences décrites dans la présente note que, en dehors de toute excitation électrique ou lumineuse, le verre émet des gaz réducteurs qui se renouvellent à mesure de leur absorption, comme s'ils possédaient une tension fixe, et dont le pouvoir réducteur dépasse celui de l'hydrogène libre.

— Influence de la pression dans les phénomènes d'équilibre chimique. Note de M. O. Boudouard.

L'auteur a déjà montré (*C. R.*, t. CXXX, p. 132) que les résultats numériques obtenus dans l'étude de la réaction réversible

$$2\,CO \rightleftarrows CO^2 + C,$$

vérifiaient la formule donnant la loi générale approchée de l'équilibre des systèmes gazeux à toute température ; mais, dans cette vérification, la pression n'intervenait pas par suite des conditions mêmes des

expériences. Les résultats obtenus en opérant à des pressions différentes de la pression atmosphérique vérifient encore la formule.

— Sur les séléniures de cuivre. Note de M. Fonzes-Diacon.

Le *séléniure cuivrique* s'obtient facilement par l'action de l'hydrogène sélénié sur le chlorure cuivrique à 200°. Longues aiguilles prismatiques, d'un noir bleuté, répondant à la formule CuSe. Si l'on opère au rouge sombre, le séléniure est en masses fondues, mais a subi un commencement de décomposition.

Le *séléniure cuivreux* s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sélénié dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Il se forme un précipité très dense, qui, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée, constitue une poudre d'un beau vert olive foncé. Sa formule est Cu^2Se.

Le même séléniure cuivreux s'obtient à l'état cristallisé en faisant passer de l'hydrogène sélénié entraîné par un courant d'hydrogène sur du chlorure cuivrique anhydre, ou sur du chlorure cuivreux, au rouge. On obtient ainsi un mélange d'octaèdres et de tétraèdes vert foncé. Enfin, ces mêmes cristaux se forment en réduisant le séléniure cuivrique prismatique par l'hydrogène au rouge.

Les séléniures de cuivre sont solubles dans HCl avec dégagement de SeH^2. L'acide chlorhydrique gazeux les attaque également au rouge sombre. L'acide azotique les transforme à chaud en sélénite de cuivre ; l'acide sulfurique les dissout avec dégagement de SO^2. Le chlore en déplace facilement le sélénium ; l'hydrogène ne les réduit qu'au rouge vif. L'ammoniaque attaque plus énergiquement le sel cuivreux que le sel cuivrique. Le sulfhydrate ammonique les dissout partiellement.

— Sur quelques chlorobromures de thallium. Note de M. V. Thomas.

L'auteur a déjà mentionné l'action qu'exerce le brome sur le chlorure thalleux (*C. R.*, 26 novembre 1900) et signalé l'existence des chlorobromures appartenant à l'un des types de combinaison suivants :

$$Th^2X^3 \qquad ThX^2 \qquad ThX^3.$$

Dans la présente note il étudie les chlorobromures du type Th^2X^3 obtenus directement par l'action du brome sur le chlorure ThCl en présence de l'eau. Cette action ne donne pas le produit d'addition qu'on pouvait théoriquement prévoir : Th^2Cl^2Br. Les composés qu'on obtient ainsi, renfermant tous pour un atome de thallium moins d'un atome de chlore, résultent vraisemblablement de la décomposition de corps formés tout d'abord d'une façon régulière, mais instables dans les conditions de l'expérience.

La méthode de dosage du thallium (à l'état thalleux) consiste à dissoudre le composé dans l'eau et à oxyder par le bromure d'or. Le poids d'or réduit multiplié par 1,5533 donne le poids de thallium.

— Actions des réactifs réducteurs sur les deux éthers nitrodiméthylacryliques isomères. Note de MM. L. Bouveault et A. Wahl.

La nitration directe du diméthylacrylate d'éthyle conduit à un dérivé nitré de constitution

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ \rangle C = \underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{C}} - COOC^2H^5 \\ CH^3 \diagup \end{matrix}$$

Ce dernier, traité par la potasse alcoolique, fournit le dérivé potassique d'un dérivé nitré isomère :

$$\begin{matrix} CH^6 \diagdown \\ \rangle C - \underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{CH}} - COOC^2H^5 \\ CH^3 \diagup \end{matrix}$$

que l'on désigne sous le nom de dérivé β-nitré, le nom de l'isomère α étant réservé au premier. L'essai des réactifs réducteurs sur le dérivé α a conduit aux observations suivantes :

Le zinc en solution alcoolique n'agit que très faiblement en donnant des corps mal définis.

A chaud, l'étain et l'acide chlorhydrique donnent du diméthylacrylate d'éthyle, l'ammoniaque restant combinée au chlorure d'étain dans la solution aqueuse.

Le sulfite et le bisulfite de soude donnent des dérivés salins très solubles, non encore étudiés.

L'action du sodium sur le dérivé α dissous dans l'éther humide donne un nitro-isobutylène bouillant à 50°-55° sous 10 millimètres.

L'amalgame d'aluminium donne l'amidodiméthylacrylate d'éthyle, soluble dans l'eau et les acides étendus, d'où les alcalis le reprécipitent.

— Sur la tannase. Note de M. A. Fernbach.

On sait que la production de l'acide gallique aux dépens des tannins est une simple hydrolyse de l'acide digallique, et il est naturel de penser que les moisissures qui interviennent dans la fermentation gallique opèrent l'hydrolyse du tannin à l'aide d'une diastase particulière, la *tannase*. On isole cette diastase en cultivant de l'*Aspergillus niger* sur du liquide Raulin dans lequel on remplace le sucre par du tannin. La récolte peut être mise en macération dans l'eau pure, après lavage, et cette macération agit sur le tannin, mais toujours assez lentement. Pour obtenir un liquide plus actif, on concentre la macération d'*Aspergillus* à basse température dans le vide, on précipite le liquide restant par l'alcool et on traite le précipité comme dans la préparation de l'amylase par le procédé de Lintner. On obtient ainsi une poudre grise, dont la solution aqueuse permet de transformer intégralement, à 50° environ, des quantités de tannin s'élevant à 25 grammes dissous dans 250 centimètres cubes d'eau. Lorsque le liquide ne donne plus de rotation au polarimètre, tout le tannin est transformé en acide gallique. En opérant à basse température, l'acide gallique se précipite même en aiguilles cristallines.

— La tannase. Diastase dédoublant l'acide gallotannique. Note de M. H. Pottevin.

Les expériences de l'auteur, faites indépendamment de celles de M. Fernbach, conduisent aux mêmes conclusions.

Le dédoublement du gallotannin donne toujours, à côté de l'acide gallique, une quantité variable de glucose ; les tannins purs du commerce en donnent 12 à 15 °/₀ ; avec des échantillons purifiés l'auteur a obtenu jusqu'à 98,7 °/₀ d'acide gallique.

— Sur la glycolyse des différents sucres. Note de M. P. Portier.

Si l'on recueille du sang aseptiquement, le glucose de ce sang diminue et même disparaît complètement. L'auteur a recherché quel est le sort des autres sucres ajoutés au sang.

Parmi les sucres examinés, les seuls qui subissent la glycolyse en présence du sang de chien ou de lapin sont le galactose, le lévulose et le maltose.

— Etude du nitrate d'uranium. Note de M. Œchsner de Coninck.

Le nitrate d'uranium est insoluble dans les carbures et dérivés, soluble dans les alcools, l'acétone, l'éther ordinaire, l'éther acétique, insoluble dans la glycérine, soluble dans les acides minéraux et organiques, insoluble dans le sulfure de carbone et les alcalis.

Une partie de nitrate d'uranium sec se dissout, à 85°-90°, dans 2 parties d'eau distillée.

La chaleur de dissolution est — 3,8 cal, à 17-18° (les ouvrages classiques indiquent — 3,7 cal.)

— Réaction du p-diazobenzène sulfonate de sodium sur le cystinate de fer existant dans les eaux contaminées. Note de M. H. Causse.

Cette note n'est qu'une réponse sans intérêt aux critiques formulées par M. Molinié.

— Sur les transformations chimiques qui se passent pendant l'évolution du bourgeon. Note de M. G. André.

Voici les résultats obtenus dans l'étude chimique du développement des bourgeons du marronnier d'Inde. Ces bourgeons, exactement coupés à leur base, ont été examinés depuis le début du printemps (26 février), alors qu'ils ne présentaient encore aucun développement apparent, jusqu'au moment de l'apparition du bouquet floral. Les résultats sont rapportés à cent bourgeons séchés à 110°.

	Poids de 100 bourgeons séchés à 100° (grammes)	Azote total contenu dans 100 bourgeons (grammes)	Azote amidé soluble total (grammes)	Hydrates de carbone		Cellulose (grammes)	Cendres totales (grammes)	Eau dans 100 parties de matière (grammes)
				solubles dans l'eau alcoolisée (grammes)	saccharifiables par les acides étendus (grammes)			
I. — 26 février	84,39	1,17	0,22	9,12	15,86	0,44	2,82	44,37
II. — 14 mars	64,76	1,11	0,33	8,65	10,87	0,37	1,83	61,24
III. — 29 mars	65,74	1,27	0,34	7,42	10,04	3,47	2,34	66,64
IV. — 9 avril	64,04	1,74	0,56	4,20	10,00	6,96	2,67	72,21
V. — 18 avril	86,83	3,47	0,84	2,85	10,04	5,01	4,90	79,30
VI. — 23 avril	294,61	12,81	3,03	6,01	30,03	24,89	20,20	82,20
VII. — 28 avril	448,18	18,50	5,87	17,92	58,98	49,79	31,18	81,62

La composition des cendres a varié de la façon suivante (pour cent bourgeons).

	SiO^2 (grammes)	CaO (grammes)	PO^4H^3 (grammes)	K^2O (grammes)
I. — 26 février	0,06	0,67	0,59	0,88
II. — 14 mars	0,06	0,48	0,52	0,75
III. — 29 mars	0,05	0,46	0,60	0,83
IV. — 9 avril	0,05	0,38	0,83	1,06
V. — 18 avril	0,11	0,51	1,60	2,23
VI. — 23 avril	0,58	2,53	5,92	9,75
VII. — 28 avril	1,65	4,25	8,29	14,61

En résumé, il est permis de comparer l'évolution du bourgeon avec l'évolution de la graine, tant au point de vue de la distribution de la matière minérale, que de la transformation des substances organiques.

— Sur quelques dérivés de la méthylnonylcétone. Note de M. H. Carette.

La méthylnonylcétonoxime s'obtient en traitant la solution alcoolique de la cétone par une solution aqueuse diluée de chlorhydrate d'hydroxylamine. Aiguilles anhydres, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le toluène, et fondant à 45°.

La condensation de la méthylnonylcétone avec l'aldéhyde benzoïque s'effectue en faisant agir la potasse sur le mélange. Suivant les proportions de potasse employées et les conditions de température, les résultats diffèrent.

En ajoutant peu à peu 400 grammes d'alcool à 76°, contenant 1 gramme de potasse, à un mélange de 11 grammes d'aldéhyde benzoïque et 11 grammes de méthylnonylcétone (mélange équimoléculaire), on obtient des cristaux incolores, fondant à 41-42°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et répondant à la formule $C^{18}H^{26}O$. Ce corps, qui bout à 245° sous 35 millimètres, est formé d'après l'équation :

$$C^{11}H^{22}O + C^7H^6O = H^2O + C^{18}H^{26}.$$

Si, pour les mêmes proportions, on emploie 1 gramme de potasse dans 100 grammes seulement d'alcool à 95°, on obtient un second dérivé, de formule $(C^{18}H^{26}O)^2$, qui se présente en aiguilles fines, fondant à 116°, moins soluble que le précédent dans les solvants organiques.

Enfin, en faisant agir à chaud une solution à 1 °/₀ de potasse dans l'alcool à 95° sur le premier corps, on obtient le second.

— Sur les relations entre la constitution chimique des produits sexuels et celle des solutions capables de déterminer la parthénogenèse. Note de MM. Yves et Marcel Delage.

J. Lœb a montré que des œufs non fécondés d'oursin se développent en larves normales lorsqu'on les replace dans l'eau de mer naturelle, après un séjour de quelques heures dans une solution convenablement titrée de chlorure de magnésium dans l'eau de mer ; et il a émis l'idée que la fécondation normale pourrait peut-être consister en un apport de magnésium par le spermatozoïde à l'œuf. On était même allé jusqu'à prévoir la parthogenèse humaine par l'introduction d'éléments minéraux convenables dans le sang de la femme vierge.

Or, les analyses faites par les auteurs de la présente note montrent que les proportions de magnésium dans les produits des deux sexes (pour le cas des oursins) ne sont pas sensiblement différentes, et que, s'il y avait une différence, elle serait plutôt en faveur des produits femelles, ce qui démontre l'inexactitude de la théorie de Lœb.

— Cellules germinatives. Ovules mâles. Cellules de Sertoh. Note de M. G. Loisel.

— Sur la signification des granulations basilaires des cils. Note de M. P. Vignon.

— Relations physiologiques des albuminuries intermittentes. Note de M. A. Charrin.

— Phagocytose des bacilles d'Eberth. Note de MM. O. F. Mayet et J. Bertrand.

— Recherches cytométriques et caryométriques des cellules nerveuses motrices après la section de leur cylindraxe. Note de M. G. Marinesco.

— Réflexions au sujet des expériences de Mlle Barthelet sur la Télégonie. Note de M. Ed. Rogez.

— Sur le parasitisme du *Fusarium roseum* et des espèces affines. Note de M. L. Mangin.

— Sur la cytologie des Gastromycètes. Note de M. René Maire.

— Variations de structure d'une algue verte, *Stichoeoccus bacillaris* Näg., sous l'influence du milieu. Note de MM. L. Matruchot et M. Molliard.

— Sur le développement des plantes étiolées ayant reverdi à la lumière. Note de M. Ricôme.

— Effets de la décortication annulaire chez quelques plantes herbacées. Note de M. Lucien Daniel.

— Sur l'âge des massifs granitiques de Cauterets et de Néouvielle (Hautes-Pyrénées) et d'une partie des formations anciennes qui les bordent. Note de M. A. Bresson.

— Sur le Crétacique supérieur à Moçambique. Note de M. P. Choffat.

— Les calottes glaciaires des régions antarctiques. Note de M. Arctowski.

— Variation des cotes barométriques simultanées au cours de la révolution synodique. Note de M. A. Poincaré.

— Sur l'électricité atmosphérique, d'après les observations à la Tour Eiffel et au Bureau central météorologique. Note de M. A. B. Chauveau.

— Sur la détermination de la densité de l'eau de mer. Note de M. J. Thoulet.

— M. E. Guarini adresse une note sur : « La décharge continue et ses effets dans un circuit induit. »

— M. J. B. Granjon adresse une note relative à l'emploi du carbure de calcium, au lieu de sulfure de carbone, pour le traitement de la vigne.

Séance du 31 décembre. — Revision de l'arc du méridien de Quito. Note de M. le général Bassot.

On sait que le Ministre de l'Instruction publique a soumis au Parlement un projet de loi ayant pour objet de l'autoriser à entreprendre les opérations nécessaires à la revision de l'arc de méridien de Quito, et que cette loi a été votée le 23 juillet dernier.

L'arc à mesurer aura un développement d'environ 6°, s'étendant sur toute la région interandine de la République de l'Equateur et se terminant au nord en Colombie, au sud sur le territoire du Pérou. L'exécution des opérations est confiée au service géographique de l'armée qui fournit le personnel et le matériel nécessaire.

Le personnel comprend cinq officiers opérateurs et un médecin militaire ; un personnel secondaire est composé d'un sous-officier et quinze caporaux ou soldats. Une partie de ce personnel s'est embarquée le 9 décembre ; les autres membres de la mission partiront au mois d'avril. Les travaux dureront environ quatre ans.

— MM. Faye, H. Poincaré, Hatt, général Bassot, Lœwy, sont nommés membres de la Commission chargée de contrôler, à Paris, les opérations de la mission.

— Sur la différenciation des tissus vasculaires de la feuille et de la tige. Note de M. G. Bonnier.

— Liste de candidats présentés à M. le ministre de l'Instruction publique, pour la place vacante au bureau des Longitudes, par le décès de M. de Bernardières : 1° M. le Vice-Amiral Fournier ; 2° M. Félix Arago.

— M. Dedekind est élu Correspondant pour la Section de Géométrie, en application du décret du 24 juin 1899.

— M. Strasburger est élu Correspondant pour la Section de Botanique, en remplacement de M. Hooker, élu associé étranger.

— M. J. Duval adresse un mémoire intitulé : « Origine des forces et des propriétés. »

— M. H. Hermite adresse un mémoire relatif à l'application de la méthode des causes actuelles à la partie théorique de la Géologie.

— M. le général Sebert présente à l'Académie deux volumes se rapportant au Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences.

— Sur la longitude de la Lune. Note de M. A. Andoyer.

— Sur un nouveau cercle à calculs. Note de M. F. Weiss.

— Sur une relation entre la dilatation et la température de fusion des métaux simples. Note de M. Léméray.

La théorie ébauchée a fourni un résultat qui paraît se vérifier dans une certaine mesure et que l'on peut énoncer ainsi : volumes égaux de métaux simples au zéro absolu sont encore égaux entre eux aux points de fusion respectifs.

— Constante de la gravitation universelle. Sur une cause de dissymétrie dans l'emploi de la balance de Cavendish. Note de M. M. Brillouin.

— Application directe d'un récepteur téléphonique à la télégraphie sans fil. Note de MM. Popoff et Ducretet.

— Sur la variation diurne de l'électricité atmosphérique. Note de M. A. B. Chauveau.

— Sur la place de l'indium dans la classification des corps simples. Note de MM. Chabrié et E. Rengade.

Les auteurs ont pu obtenir des aluns d'indium et de deux des métaux alcalins bien caractérisés, le cœsium et le rubidium. Ces faits, ajoutés à ceux observés par d'autres chimistes, paraissent suffisants pour rapprocher définitivement l'indium des métaux capables de donner des sesquioxydes, et il semble que la propriété de son hydrate d'être soluble dans les alcalis se rapproche plus de l'alumine que du fer. Enfin, l'acétylacétonate d'indium, bien défini et nettement cristallisé, ne paraît pas volatil et ne peut servir à déterminer son atomicité. Ce dernier fait rapproche l'indium du fer et l'éloigne de l'aluminium, dont l'acétylacétonate est volatil sans décomposition.

— Etude du nitrate d'uranium. Note de M. Œchsner de Coninck.

Les solutions aqueuses du nitrate d'uranium ne se décomposent qu'à la longue, en lumière diffuse ; lorsque ces solutions sont acidifiées par l'acide chlorhydrique ou par l'acide acétique, elles acquièrent une grande stabilité.

— Forme cristalline du chlorosulfate et du chlorosélénіate lutéocobaltiques. Note de M. T. Klobb.

— Sur l'osmose des liquides à travers une membrane de vessie de porc. Note de M. G. Flusin.

L'auteur avait déjà montré (*C. R.*, t. CXXVI, p. 1497), que le sens et la vitesse de l'osmose des liquides à travers une membrane de caoutchouc vulcanisé dépendent de la capacité d'absorption de la membrane pour ces liquides. Les résultats consignés dans la présente note indiquent qu'il en est de même pour la membrane de vessie de porc. La différence d'affinité de la membrane pour les deux liquides avec lesquels elle est en contact semble déterminer le sens et l'intensité de l'osmose.

— Action anticoagulante des injections intraveineuses de lait d'une espèce animale sur le sang des animaux de même espèce. Note de M. L. Camus.

— Formule cytologique des sérosités normales de la plèvre et du péritoine du bœuf. Note de MM. J. Sabrazès et L. Muratet.

— Du sérum musculaire. Note de M. Ch. Richet.

Si l'on comprime de la chair musculaire au moyen d'une forte presse, on obtient un liquide rouge, riche en matières protéiques. L'auteur a déjà montré que ce liquide, ingéré par les chiens, les guérit de la tuberculose inoculée, pourvu que la dose ingérée soit suffisante (20 centimètres cubes par kilogramme d'animal). En opérant avec de la viande de bœuf, on obtient environ 33 °/₀ de ce *sérum musculaire* ou *mysosérum*. Il filtre comme de l'eau, à travers le papier, ce qui permet de l'obtenir privé de graisses. Avec la chaleur ou l'acide nitrique il se coagule en masse. Sa densité varie entre 1,028 et 1,040. Sa constitution chimique est la suivante :

Extrait sec	67,10
Cendres	8,9
Azote total	10,5
Azote des albuminoïdes	8,5
Azote des matières azotées solubles dans l'alcool à chaud	2,52

Les cendres ont la composition suivante :

P^2O^5	3,15 grammes	Cl	0,90 gramme
K^2O	2,72 »	SO^3	0,15 »
Na^2O	0,70 »	CaO	1,28 »

Le sérum musculaire est très facilement altérable. Même à 0°, en quelques jours, il est putréfié. En été, à la température extérieure, en une ou deux heures, il est déjà altéré. Les accidents observés après ingestion de ce sérum ne sont attribuables qu'à ce commencement de rapide putréfaction.

Injecté dans la veine ou sous la peau, à la dose de 5 centimètres cubes par kilogramme d'animal, le sérum musculaire détermine la mort. Il est remarquable de voir qu'un produit alimentaire possède une action toxique aussi intense. Il faut donc admettre que la digestion stomacale ou, mieux encore, l'assimilation hépatique, détruisent, en les modifiant, les toxines actives qu'il contient.

— Indices de matières organiques, révélés, grâce à l'emploi de la méthode à l'hydrate de baryte, dans certaines eaux minérales. Note de M. F. Garrigou.

L'hydrate de baryte ajouté à une eau minérale précipite tous les oxydes métalliques. Si on laisse alors l'eau se clarifier et qu'on décante le liquide, on peut faire sur lui des lavages à la benzine, à l'éther de pétrole, au chloroforme, qui permettent d'isoler les matières grasses, alcaloïdes, etc.

— Sur l'origine commune des tissus dans la feuille et dans la tige des Phanérogames. Note de M. L. Flot.

— Présence de l'alcool méthylique dans les jus fermentés de divers fruits. Note de M. J. Wolff.

La proportion d'alcool méthylique ne varie pas beaucoup dans les alcools de prunes, de mirabelles, de cerises, de pommes (1 à 2 volumes d'alcool méthylique pour 100 volumes d'alcool à 90°), tandis qu'elle est très variable dans le jus fermenté de raisin (0,03 à 0,6). Lorsque la fermentation a lieu en présence de la rafle, la proportion d'alcool méthylique augmente sensiblement. Dès lors, on s'explique pourquoi les eaux-de-vie de marc contiennent plus d'alcool méthylique que les cognacs et armagnacs obtenus par fermentation sans la rafle.

— M. A. Baudouin adresse des Recherches sur la nature de l'électricité.

— M. Balland adresse une note relative aux conserves de bœuf. Pourquoi ne pas faire imprimer cette note, alors que des communications sans le moindre intérêt ont toujours les honneurs de l'insertion aux Comptes rendus ?

— M. J. Berlstein adresse une note sur le *télidéion* (instrument pour voir de loin).

Séance du 7 janvier 1901. — Etat de l'Académie des Sciences au 1er janvier 1901.

Sciences mathématiques :

Section I. — *Géométrie.* — MM. Hermite, Jordan, Poincaré, Picard, Appell, Painlevé.

Section II. — *Mécanique.* — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Marcel Deprez, Sarreau, Léauté, Sebert.

Section III. — *Astronomie.* — MM. Faye, Janssen, Maurice Lœwy, Wolf, Callandreau, Radau.

Section IV. — *Géographie et navigation.* — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bussy, Bassot, Guyon, Hatt.

Section V. — *Physique générale.* — MM. Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle.

Sciences physiques :

Section VI. — *Chimie.* — MM. Troost, Armand Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

Section VII. — *Minéralogie.* — MM. Fouqué, Gaudry, Hautefeuille, Marcel Bertrand, Michel Lévy, Lapparent.

Section VIII. — *Botanique.* — MM. Gaspard Chatin, Van Thieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux.

Section IX. — *Economie rurale.* — MM. Schlœsing, Chauveau, Dehérain, Duclaux, Muntz, Roux.

Section X. — *Anatomie et Zoologie.* — MM. Lacaze-Duthiers, Ranvier, Perrier, Filhol, Johannès Chatin, Giard.

Section XI. *Médecine et Chirurgie.* — Marey, Bouchard, Guyon, Potain, d'Arsonval, Lannelongue.

Secrétaires perpétuels : MM. Darboux (pour les Sciences mathématiques) et Berthelot (pour les Sciences physiques).

Académiciens libres : MM. Damour, de Freycinet, Haton de la Goupillière, de Jonquières, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel, Laussedat, Adolphe Carnot, Rouché.

Associés étrangers : Lord Kelvin, lord Lister, baron Nordenskiöld, Newcomb, Virchow, Stokes, Suess, Hooker.

Correspondants :

Section I. — *Géométrie.* — MM. Salmon, Fuchs, Schwarz, Klein, Cremona, Méray, Zeuthen, Mittag-Leffler, Lipschitz, Dedekind.

Section II. — *Mécanique.* — MM. Sire, Considère, Amsler, Vallier, Gibbs, Boltzmann, Dwelshauvers-Dery, Bazin, Duhem, N...

Section III. — *Astronomie.* — MM. Struve, Lockyer, Huggins, Stephan, Hall, Schiaparelli, Langley, Auwers, Rayet, Perrotin, Backlund, Gill, Backuyzen, Christie, N..., N...

Section IV. — *Géographie et navigation.* — MM. Teffé, Grimaldi, Nansen, Helmert, Colin, Gallieni, Bienaymé, N..., N..., N...

Section V. — *Physique générale.* — MM. Crova, Rayleigh, Amagat, Raoult, Rowland, Bichat, Blondlot, Hittorf, Van der Waals, Michelson.

Section VI. — *Chimie.* — MM. Williamson, Lecoq de Boisbaudran, Reboul, Baeyer, Roscoe, Cannizzaro, Mendeleef, Fischer, N..., N...

Section VII. — *Minéralogie.* — MM. Gosselet, Geikie, Richthofen, Tschermak, Depéret, Rosenbusch, Peron, Zittel, Œhlert, Klein.

Section VIII. — *Botanique.* — MM. Clos, Sirodot, Grand'Eury, Agardh, Millardet, Masters, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasburger.

Section IX. — *Economie rurale.* — MM. Marès, Lawes, Gilbert, Lechartier, Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gagnon, N..., N...

Section X. — *Anatomie et Zoologie.* — MM. Agassiz, Fabre, Kowalewski, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankester, Lortet, N..., N...

Section XI. — *Médecine et Chirurgie.* — MM. Lépine, Herrgott, Laveran, Engelmann, Leyden, Mosso, Burdon-Sanderson, Zambaco, Czerny, N...

Changements survenus parmi les membres depuis le 1er janvier 1900. — Membres décédés : MM. Grimaux, Blanchard, Milne-Edwards, Joseph Bertrand.

Membres élus. — MM. Painlevé, Haller, Johannès Chatin, Giard.

Associés étrangers élus. — MM. Stokes, Suess, Hooker.

Changements survenus parmi les correspondants depuis le 1er janvier 1900. — Correspondants décédés : MM. Beltrami, Alexis de Tillo, l'abbé A. David, de Serpa Pinto, Marion, Ollier.

Correspondants élus. — MM. Zeuthen, Mittag-Leffler, Lipschitz, Dedekind, Gibbs, Boltzmann, Dwelshauvers-Dery, Bazin, Duhem, Bienaymé, Hittorf, Van der Waals, Michelson, Emile Fischer, Peron, Karl von Zittel, Œhelert, Klein, Schwendener, Pfeffer, Strasburger, Burdon-Sanderson, Zambaco, Czerny.

Correspondants à remplacer. — MM. Gould, Souillart, de Tillo, David, de Serpa Pinto, Haller, Menabrea, Demontzey, Flower, Marion, Ollier.

— M. Bouquet de la Grye est élu vice-président pour l'année 1901.

— MM. Bornet et Maurice Lévy sont nommés membres de la Commission centrale administrative.

— M. le Président annonce à l'Académie la mort de M. le Dr Potain, membre de la section de médecine et chirurgie.

— Sur un nouveau phosphure de tungstène. Note de M. Defacqz.

Le phosphure de cuivre fondu avec le biphosphure de tungstène TuP^2 donne, vers 1 200°, un nouveau phosphure cristallisé, de formule TuP.

On prend 1 partie de phosphure de tungstène amorphe et 20 à 30 parties de phosphure de cuivre. Ce dernier est pulvérisé aussi fin que possible et mélangé avec le phosphure amorphe ; on place le mélange dans un creuset de porcelaine ; muni de son couvercle, il est introduit dans un creuset en plombagine et entouré de noir de fumée ou de charbon de bois finement pulvérisé ; ce creuset, également fermé, est alors placé dans un troisième en terre et entouré de charbon ; le dernier creuset est fermé et son couvercle luté. On place le tout au four à vent et l'on chauffe pendant 4 heures au charbon de cornue. Le culot refroidi est traité par l'acide azotique étendu ; il se sépare de beaux cristaux de phosphure. C'est un corps cristallisé, de forme prismatique (?) ; sa densité est 8,5.

Les propriétés de ce corps sont décrites d'une façon très vague. La composition n'a été déterminée que par deux analyses ; encore l'une d'elles ne donne-t-elle pas le phosphore.

— Sur quelques propriétés du peroxyde de sodium. Note de M. G. F. Jaubert.

L'auteur a découvert que le peroxyde de sodium n'est pas blanc, mais jaune. Il est vrai qu'il l'a obtenu en oxydant, dans un courant d'oxygène, du sodium contenu *dans une nacelle d'argent*. Il ne fait d'ailleurs aucune difficulté de reconnaître qu'un creuset d'argent dans lequel on fond le peroxyde perd plusieurs décigrammes, et que le produit fondu est « couleur de café noir ». En choisissant un creuset d'un autre métal, on obtiendrait peut-être un peroxyde de sodium qui ne serait ni blanc, ni jaune, ni « café noir ».

— Composition de l'hydrure et de l'azoture de thorium. Note de MM. C. Matignon et M. Delépine.

Le thorium qui a servi aux expériences est préparé par l'action du sodium sur le chlorure. Il ne renfermait que 74 % de métal, le reste étant surtout constitué par de la thorine.

Ce thorium chauffé au rouge sombre se combine à l'hydrogène avec incandescence pour donner un corps que l'eau ne décompose pas ; l'acide chlorhydrique, surtout à chaud, l'attaque en dégageant de l'hydrogène ayant un volume double de celui qui serait fourni par le métal axant la réaction.

L'analyse a donué :

	Trouvé	Théorie ThH^4
Hydrogène pour 100.	14,5	15,2

Avec l'azote il est nécessaire de chauffer un peu plus fort. L'azoture obtenu répond à la formule Th^3Az^4.

La note ne donne aucune indication précise sur ces deux corps.

— Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques. Note de M. Blaise.

La réaction des dérivés organo-métalliques sur les nitriles peut s'exprimer par le schéma général suivant :

$$R - C \equiv Az + Br - Mg - R' = R - C \begin{cases} /\!\!/ Az - Mg - Br \\ \backslash R' \end{cases}$$

On obtient donc un dérivé iminé qui, décomposé par les acides étendus, fournit au corps à fonction cétonique R-CO-R',

Comme les nitriles aromatiques, les nitriles de la série grasse fournissent des cétones quand on les traite par les dérivés organo-métalliques.

Les éthers des acides gras α-bromés réagissent également sur les nitriles, en présence du zinc, et l'on obtient, dans ce cas, des éthers β-cétoniques. Les éthers pouvant être eux-mêmes obtenus en condensant le cyanacétate d'éthyle avec les iodures alcooliques en présence de magnésium, on a ainsi une méthode générale de préparation des éthers acidylacétiques de la série grasse.

Parmi les dinitriles, l'auteur a étudié l'action du cyanogène sur les dérivés organométalliques. La condensation s'effectue aisément avec les iodures alcooliques, en présence du magnésium, et donne une cétone. Elle se produit également avec les éthers des acides gras bromés et fournit des dérivés que l'auteur étudie actuellement.

Les éthers isocyaniques fournissent, avec les dérivés organométalliques, des anilides. Il y a également condensation lorsqu'on opère avec les éthers des acides bromés.

— Action de la méthylacétylacétone et de l'éthylacétylacétone sur les chlorures diazoïques. Note de M. F. Favrel.

Les chlorures diazoïques réagissent sur la méthylacétylacétone ou sur l'éthylacétylacétone avec élimination d'une molécule d'acide acétique et formation d'une hydrazone, par suite de l'union du diazoïque avec ce qui reste de l'acétylacétone et transposition moléculaire consécutive.

Cette réaction est à rapprocher de celle des éthers cyanacétiques à radicaux acides substitués, et des éthers acétylacétiques alcoylés sur les chlorures diazoïques.

Dans tous les cas, les chlorures diazoïques se comportent à l'égard de ces éthers et des acétylacétones substitués comme le feraient des bases fortes qui en enlèvent le groupe acétyle.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 10 octobre 1900

Enlevages bleu d'alizarine et en général de couleurs vapeurs contenant des bisulfites sur rouge de paranitraniline. — M. M. Richard décrit dans son travail, accompagné d'échantillons, un procédé de fabrication du genre bleu sur rouge, obtenu à l'aide du bleu d'alizarine et du rouge de paranitraniline.

On imprime sur tissus préparés en naphtolate de soude (les quantités de naphtol et de soude étant un peu forcées) un bleu d'alizarine dans lequel on a également forcé les quantités de bisulfite de chrome et de sodium, généralement employées. On vaporise trois quarts de minute au Mather Platt, puis on développe le rouge comme d'habitude en bain de diazo ; après un bon lavage au large, on savonne une demi-heure à 50° C.

Le procédé qui repose sur l'emploi simultané du bisulfite de chrome, comme mordant pour bleu d'alizarine et comme réserve sous rouge de paranitraniline, est applicable pour toutes les couleurs vapeur contenant des mordants au bisulfite. — Le comité renvoie cette intéressante communication à l'examen de M. L. Baumann.

Gravure des cylindres d'impression pour procédés photographiques. — M. Rolffs, dans une note supplémentaire, explique que la nouveauté de son procédé repose sur une application particulière de la pellicule à la surface du rouleau sensibilisé à la gélatine bichromatée. — L'examan du procédé de M. Rolffs est renvoyé à MM. Keller-Dorian, Dépierre et Ch. Weiss.

β-Nitroalizarine, sa transformation en alizarine. — M Prudhomme fait réagir l'acide nitreux sur l'amidoalizarine. Il se forme un dérivé diazoïque que l'alcool bouillant transforme en alizarine. On peut transformer l'alizarine en nitro-alizarine, non seulement par l'action des vapeurs nitreuses, mais par celle de l'acide nitreux. Pli du 31 janvier 1880. — Renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Matières colorantes rouges, violettes, grises, brunes. — M. Censi met en présence, en solution alcoolique ou acétique, la dinitrosodiméthylaniline et les chlorhydrates d'amidoazobenzène ou toluène. Les nitroso réagissent en général, d'une façon analogue, sur beaucoup de couleurs azoïques en donnant des rouges et des violets. 1° Pli du 19 juillet 1889.

La nitrosodiméthylaniline réagit sur la paraphénylène diamine, dans l'eau seule, en donnant un colorant rouge-brun. En liqueur alcalinisée à l'ammoniaque puis bouillie, on obtient un colorant brun. La solution acidulée abandonne un précipité violet. 2° Pli du 19 juillet 1889.

Matière colorante allant du jaune à l'orangé par Rod. Geigy. — Le pli cacheté de MM. Rod. Geigy et Cie du 5 août 1889, renferme la plus grande partie du texte du brevet allemand n° 53614 de M. Ad. Feer du 8 août 1889. Ce brevet concerne la préparation de l'auramine et de ses dérivés par l'action du soufre et de l'ammoniaque gazeuze ou d'une amine aromatique sur le tétraméthyldiamidodiphénylméthane. Cette réaction originale et importante ayant été mentionnée, depuis, dans tous les recueils de brevets et de technologie chimique, le comité décide le classement de ce pli cacheté aux archives.

Sur les gallo α- et β-naphtylamines. — M. C. Mayer, de la maison Durand et Huguenin, a fait réagir à 150°-180° 1 partie de tannin sur 3 parties de naphtylamine α ou β jusqu'à élimination de la vapeur d'eau. Le corps formé est séparé par un traitement à la benzine ou au toluène qui le dissout.

Préparation de corps résultant de la condensation avec la catéchine, des amines aromatiques.

Synthèse de deux premières matières colorantes bleu-violettes par la combinaison de la gallo α-naphtylamine avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline et de la gallo β-naphtylamine avec le même corps. Leurs propriétés sont semblables à celles de la gallocyanine.

Ce pli, qui date du 2 septembre 1889, contient les réactions décrites dans le brevet allemand n° 50998 du 23 juillet 1889 acquis par MM. Durand et Huguenin.

Enlevages sur bleu indigo cuvé, réservant le noir d'aniline. — On imprime un blanc au chromate de soude fortement alcalinisé. Pour réserver le bleu, on imprime une couleur alcaline : soude, acétate de soude, etc., sans chromate. Le jaune et le rouge sont des couleurs à l'albumine rongeant sur bleu, additionnées d'acétate de soude. Après impression, on soubasse en noir d'aniline et on passe au petit appareil Mather Platt. Les pièces subissent le passage ordinaire en acide sulfurique ou oxalique. — Ce pli de M Prudhomme, du 17 octobre 1889, est renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Teinture en bleu d'indigo cuvé sur pièces huilées. — M. Casanovas mentionne l'action de l'huilage sur les pièces destinées à la teinture en indigo. Cette action se traduit par une teinture plus foncée et plus belle. L'auteur ne dit pas si c'est un sulfoléate qu'il emploie, cela paraît probable. Pli du 10 février 1890. — Le comité décide le classement de ce pli aux archives

Perméabilisation des fibres du coton avant le filage. — M Weber-Jaquel a institué ce traitement nouveau parce qu'il permet de supprimer en tout ou en partie l'usage des machines à battre. Les corps employés pour perméabiliser sont : les sulfoléates, l'alcool, les décoctions végétales : écorce de chêne, de châtaignier, de sumac, de quercitron, de cosses de fèves, de lichen, etc.

Exemple : 100 grammes d'eau, 10 grammes de sulforicinate de soude,
10 grammes d'alcool, 5 grammes de décoction végétale 1 1/2 à 2° B.

Ce traitement communique à la fibre, outre la perméabilité, des propriétés hygrométriques précieuses pour la filature. — Pli du 29 mai 1890 renvoyé à l'examen de M Ferd. Oswald.

Préparation du bicarbonate et du carbonate de soude. — Concours au prix 52. Le procédé consiste à faire réagir sous pression sur une solution de chlorure de sodium, de l'acide carbonique et des terres alcalines ou oxydes métalliques, qui donnent avec de l'acide carbonique, des bicarbonates solubles.

La réaction serait la suivante :

$$CaO + H^2O + 2CO^2 = CaH^2(CO^3)^2$$
$$2NaCl + CaH^2(CO^3)^2 = CaCl^2 + 2NaHCO^3$$

Le bicarbonate de sodium se précipite, il est séparé de la solution et transformé ensuite en carbonate neutre. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Wyss.

Séance du 14 novembre 1900

Réserves solides sous rouge de paranitraniline, par M. Marius Richard. — Ce travail fait suite au précédent du même auteur ; il renferme les recettes des couleurs solides que l'on peut associer à la fabrication gros bleu réserve sous rouge de paranitraniline précédemment décrite. Les couleurs choisies sont :

Vert. — Le vert solide vapeur, des Fabriques de produits chimiquesde Thann et de Mulhouse ;
Jaune. — Graine de Perse ;
Gros bleu. — Bleu d'alizarine *SB* (Bad.), avec ou sans violet au chrome (Bayer) ;
Bleu. — Le bleu au chrome (Bayer).

Toutes ces couleurs sont additionnées de sulfite de potassium.

Le comité renvoie ce travail à l'examen de M. L. Baumann.

Procédé de préparation du sel de soude (Concours aux prix, devise « Homo sum »). — M. Wyss, chargé d'examiner la question, présente au comité le rapport suivant :

C'est d'un procédé de fabrication du carbonate de soude qu'il s'agit. Il repose sur la décomposition du chlorure de sodium en solution par un oxyde, hydroxyde, ou carbonate d'un métal dont le bicarbonate est soluble En incorporant dans le mélange, maintenu à basse température, un courant d'acide carbonique sous pression et si l'on choisit comme métal le calcium, le magnésium, le fer, etc., l'insolubilité relative du bicarbonate sodique permet, en effet, de le séparer des sels solubles ; par un traitement subséquent, que tout le monde connaît, on transforme alors le bicarbonate en carbonate.

Parmi les nombreuses méthodes de fabrication de la soude, qui ont été étudiées et proposées jusqu'à ce jour, il en figure une qui avait pour auteur Weldon. Ce dernier, en 1866, avait pris un brevet qui repose sur la même réaction. Il avait choisi avec raison, de préférence, le magnésium, comme agent de transformation, d'abord parce que c'est le seul qui donne le bicarbonate le plus soluble et puis surtout parce qu'il songeait à utiliser le chlorure de magnésium qui en résulte, pour servir à la fabrication de l'acide muriatique. Ce procédé, idéal en apparence, n'a pas abouti entre les mains d'un aussi habile expérimentateur qu'était Weldon, d'où nous avons à conclure :

1° qu'il n'y a pas d'idée nouvelle émise par l'auteur du concours à ce prix ;

2° que ce procédé n'a d'intérêt qu'autant que l'inventeur peut prouver qu'il a su réaliser un progrès sur le travail de Weldon, qu'il ne mentionne même pas.

Je propose, en conséquence, le dépôt de ce pli aux archives.

Vaporisage continu. Chaîne perfectionnée (Pli cacheté du 20 juin 1890 de M. Spenlé). — L'auteur propose de fixer chaque roulette par une de ses extrémités sur un tourillon qui serait lui-même un chaînon de l'une de ces chaînes. Les maillons de l'autre chaîne ne serviraient que de supports sur lesquels l'autre extrémité de chaque roulette viendrait se reposer. Arrivé à l'extrémité de sa course, à l'endroit même où la chaîne passe sur la roue d'entrée qui la fait revenir en arrière, vers l'entrée de la cuve, la roulette, abandonnée par son support, fait bascule et prend, en jouant autour de son tourillon, la position verticale qu'elle ne quitte qu'au moment où, arrivée à l'entrée de la cave, elle reprend sur la chaîne sa position primitive, grâce à un mécanisme que l'auteur n'a pas décrit. — Le comité propose le renvoi de la question au comité de mécanique.

Machine à laver. Perfectionnement aux clapots (Pli cacheté du 1er juin 1890, par M. Spenlé). — L'auteur semble ne pas avoir connu les caniveaux placés sur les rouleaux exprimeurs des clapots et dont l'usage remonte à un assez grand nombre d'années. Il propose. pour éviter la chute de l'eau exprimée dans le bac du clapot, où elle produit des remous et des courants qui mélangent les eaux de lavage et en empêchent l'action méthodique, de placer sous les rouleaux une sorte de caisse suspendue perforée de trous et dans laquelle tombent les eaux d'exprimage. Cette caisse, dont le fond arrondi plonge légèrement dans l'eau qui remplit le bac, laissant échapper l'eau par des trous, la restitue régulièrement à la machine en la répartissant uniformément sur toute la largeur. — Le comité accorde peu d'intérêt à ce perfectionnement, il demande, néanmoins, le renvoi de cette note au comité de mécanique.

Synthèse de la lutéoline. — Ce travail, très important, a été présenté à la Société pour concourir au prix N° 11. L'auteur a réussi à préparer synthétiquement le colorant de la gaude et a déterminé, par ce fait, la constitution exacte de ce corps. La formule de la lutéoline $C^{15}H^{10}O^6$, établie par Hlasiwetz et Pfaundler, a été confirmée, il y a quelques années, par les travaux de M. Perkin. Ce savant attribue à la lutéoline la constitution d'une tétraoxyflavone 1, 3, 3', 4' en se basant sur son analogie avec les colorants du groupe de la flavone et sur les résultats obtenus par MM. Rochleder et Breuer, par fusion de la lutéoline avec la potasse caustique ; cette réaction avait permis de désagréger le colorant, avec formation de phloroglucine et d'acide pyrocatéchique. M. Perkin a constaté, récemment (*Proceeding Chem. Soc.* 15, 242), alors que l'auteur de ce travail avait déjà obtenu synthétiquement la lutéoline, mais pas encore à l'état d'entière pureté, la présence d'acétopyrocatéchine :

OH
— OH
$COCH^3$

dans les produits de désagrégation de la lutéoline formés par fusion modérée avec la potasse.

Cela permit à l'auteur de la demande de prix de supposer que cette acétopyrocatéchine est produite, à côté de CO^2, par la désagrégation d'une chaîne d'atomes de carbone que l'on retrouve dans l'acide benzoylacétique et à attribuer, par déduction, à la lutéoline la constitution :

I

HO — (noyau) — O — C — (noyau) — OH ; CO — CH ; OH ; OH

Lutéoline

ou

II

HO — (noyau) — O — CO ; CH ; C — (noyau) — OH ; OH ; OH

Le premier schéma qui semble le plus probable se confirme par le mécanisme même de la synthèse de ce colorant, exécutée comme suit par l'auteur :

1) Condensation de la méthylcétone de l'éther triméthylique de la phloroglucine avec l'éther méthylique de l'acide vératrique ; il se forme de la β-dicétone de la 2, 4, 6, 3', 4', pentaméthoxy-benzoylacétophénone ;

2) Celle-ci, bouillie avec l'acide iodhydrique, se déméthyle complètement et se transforme, par élimination d'une molécule d'eau, en lutéoline.

Ce travail est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Dérivés nitrés de l'orthoanisidine. — A la suite d'une récente publication de MM. Raphaël Meldola et Elkan Wechsler sur la dinitroorthoanisidine, et de l'annonce que ces auteurs se proposaient d'en établir la constitution, M. Freyss soumet une étude sur les dérivés mono-et trinitrés de l'orthoanisidine et de leurs produits de transformation, faite, il y a quelques années, au laboratoire des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Ces dérivés nitrés ont été étudiés sous le rapport de leur obtention, leur constitution, leurs produits de transformation, et sous celui de la nuance des colorants dérivés.

La préparation de la paranitro- et de la métanitroorthoanisidine fait l'objet d'un brevet de la Fabrique prénommée : D. R. P. 98637, du 5 octobre 1897. La binitroanisidine P.F. 187/188 possède la constitution :

OCH^3 ; — AzH^2 ; AzO^2 — ; AzO^2

son dérivé acétylique P. F. 162/163 s'obtient, comme seul et unique produit, par nitration de l'acétylparanitroorthoanisidine et de l'acétylmétanitroorthoanisidine ; il se forme également par nitration directe de l'acétaniside. Les tentatives pour remplacer dans la binitroanisidine le groupe amine par l'hydrogène avec formation de binitroanisol ont échoué ; lorsque la décomposition du diazo se fait en solution sulfurique en présence d'alcool, il se dégage du nitrite d'éthyle et on obtient, avec des rendements presque théoriques, de l'éther méthylique de la mononitrorésorcine, identique au produit obtenu par MM. Weselsky et Benedikt avec la monométhylrésorcine. Cet éther a été transformé en éther diméthylique, P. F. 72/73 et en diméthylrésorcine.

La paranitroorthoanisidine donne par ébullition avec les alcalis, le paranitrogayacol P. F. 103/104, obtenu par M. H. Rupe par oxydation du nitrosogayacol. L'éthylation conduit à un éther éthylique P. F. 85/86, qui, réduit et acétylé, donne une méthoxyphénacétine.

Des essais, faits dans le but d'étudier l'influence qu'exerce le groupe nitro dans l'orthoanisidine sur la nuance des colorants, ont encore conduit, entre autres, à la préparation de l'anisidine azo-anisol, de la paranitranisidine azo-anizol, P. F. 172/173, de la dinitrodianisidine P. F. 215°, probablement identique à la dinitrodianisidine décrite, depuis, par M. Paul Starke (*J. pr. Chem.* 59. 204-27), mais pour laquelle l'auteur n'indique pas de point de fusion ; le dérivé acétylé fond à 260° ; M. Paul Starke indique vers 220°. — Le comité demande l'impression de cette étude au Bulletin.

CORRESPONDANCE

Sur la recherche de l'acide salicylique dans les aliments.

Monsieur le Docteur Quesneville, Paris.

Déjà vieux lecteur de votre belle publication, c'est à vous que je m'adresse avec un plaisir réel pour vous prier de m'aider à mettre un terme, décisif à mon sens, à cette controverse sur la meilleure méthode de recherche de l'acide salicylique dans les aliments.

Il vous suffira, pour cela, de reproduire ma communication à la Soc. chimique de Paris sur ce sujet, communication présentée par Friedel et insérée dans le Bulletin du 20 décembre 1886.

Vos lecteurs y verront vite que la méthode *dite* allemande est non seulement la meilleure, mais qu'elle est bien française puisqu'elle est mienne ; et qu'elle date de 1883, époque où je préparais industriellement des éthers de pétrole dans le Gard, ou à la rigueur de 1886, date de sa publication.

En outre, et sans être aussi affirmatif, je ne serais pas éloigné de croire que la paternité me revient, aux lieu et place de Rose, de l'introduction dans les laboratoires du mélange éther de pétrole-éther éthylique.

En vous priant d'agréer, etc. Henri Taffe.

Voici le texte de cette communication :

Recherche de l'acide salicylique dans les aliments, par M. Henri Taffe (Octobre-Décembre 1889.)

On sait avec quelle facilité s'hydrate l'éther sulfurique lorsqu'il est amené au contact intime d'un liquide aqueux, et mieux encore si ce liquide contient aussi de l'alcool, tel que le vin, par exemple.

Cette propriété, en modifiant d'une manière indéterminée les actions dissolvantes propres à l'éther éthylique, a le grave inconvénient d'en limiter l'emploi dans la pratique ou de le rendre incertain ; entre autres, c'est le cas de son application à la recherche (ou au dosage) de l'acide salicylique dans les boissons ; et c'est l'accroissement d'intérêt qu'a prise récemment cette question du salicylage qui nous porte à publier le résultat d'une observation qui date de quelque trois ou quatre ans (alors que nous dirigions, à Nîmes, une raffinerie de pétrole) et qui nous sert journellement à déceler plus sûrement et plus promptement que de toute autre façon l'addition d'acide salicylique, libre ou combiné, aux produits fermentés du raisin et de l'orge, etc.

L'éther sulfurique, qu'il suffit d'agiter avec une boisson acide ou faiblement acidulée pour le faire s'emparer de l'acide salicylique total qu'elle pourrait contenir, qu'il soit ou non anhydre lors de son emploi, se trouve donc finalement surnager, contenant de l'eau à la faveur de laquelle il s'est aussi emparé de petites quantités de divers tannins propres aux boissons fermentées ; ces matières étrangères dissoutes concuremment avec l'acide salicylique, sont abandonnées avec lui par le dissolvant, lorsque, décanté, il s'évapore spontanément et fait que la réaction colorée obtenue ultérieurement, par l'addition au résidu d'une goutte de perchlorure de fer étendu, est des plus complexes et masque plus ou moins complètement la couleur violette du salicylate de fer, caractéristique de l'acide salicylique.

Mais, si, au lieu d'éther sulfurique seul, on emploie *un mélange à volumes égaux*, par exemple, *d'éther éthylique* et *d'éther de pétrole* (ce nom désignant lui-même le mélange des carbures saturés légers (D. $<$ 0,650) et très volatils extraits par distillation fractionnée des pétroles américains et traité par l'acide sulfurique concentré) mélange dont l'addition d'éther de pétrole a précipité sous forme de brouillard l'eau que pourrait contenir l'éther ordinaire, et qui, en outre, devient incapable de s'hydrater à nouveau à dose nuisible, et d'autant moins qu'il est plus riche en hydrocarbures, on obtiendra, avec un liquide salicylé à dose extrêmement faible, une réaction d'une grande netteté et obtenue de premier jet, c'est-à-dire sans qu'il soit nécessaire de reprendre le premier résidu par l'éther sulfurique ou par le *mélange des éthers* que je viens de signaler et qu'on pourrait pratiquement dénommer *éther hydrocarburé*.

Nota : Les bières donnant avec les éthers une émulsion se résolvant difficilement, après mélange, agitation et repos, j'ajoute alors une nouvelle quantité du mélange des éthers que je préconise, que je mélange, à l'aide d'une baguette de verre, avec l'émulsion surnageante d'où il se sépare aussitôt chargé d'une partie de l'acide salicylique.

NÉCROLOGIE

Charles Hermite

Le professeur Charles Hermite, qui est mort à Paris le 14 janvier dernier, était né à Dieuze (Meurthe) le 25 décembre 1822.

Après avoir fait ses études au Lycée Louis-le-Grand, il était entré à l'Ecole polytechnique en 1843, et s'y distingua déjà par la publication d'un important travail sur les fonctions abéliennes. En 1848 il était nommé répétiteur d'analyse et examinateur d'admission à l'Ecole polytechnique où il devint, en 1863, examinateur de sortie, et, en 1869, professeur d'analyse en remplacement de Duhamel auquel il succéda aussi comme professeur d'algèbre à la Faculté des sciences de Paris. C'est dans ces fonctions qu'atteint par la limite d'âge il devait prendre sa retraite.

Hermite était sans conteste un des rares savants contemporains ayant réussi — en dépit de sa modestie farouche et de l'éloignement voulu où il se tenait du monde — à conquérir les suffrages et les respects de tous, Français et étrangers sans distinction, tant par sa haute science que par sa bonté. Les Allemands le considéraient et l'appelaient volontiers — et à juste titre — un « des plus grands mathématiciens du siècle. »

La plupart des ouvrages d'Hermite se rapportent à la théorie des nombres et à celle des fonctions elliptiques et abéliennes.

Presque toutes les sociétés savantes du monde avaient tour à tour tenu à l'admettre dans leur sein. Il était membre de l'Académie des sciences depuis 1856, époque à laquelle il avait succédé à Binet, à l'âge de 34 ans.

Gaspard-Adolphe Chatin

Gaspard-Adolphe Chatin, qui est mort à Paris le même jour qu'Hermite, était né en 1813 à Dullins, dans le Dauphiné. Il avait fait ses études à Paris, et avait été reçu docteur en 1844. Pharmacien à l'hôpital Beaujon et à l'Hôtel-Dieu, il avait été chargé de professer la botanique à l'Ecole de pharmacie de Paris, dont il devint le directeur en 1874. Il avait été admis à la retraite et nommé professeur honoraire en 1886.

Membre de l'Académie de médecine depuis 1853, il avait été élu membre de l'Académie des sciences en 1874 en remplacement de Claude Gay et avait présidé cette compagnie en 1896.

Ses travaux, dont le nombre est considérable, sont surtout relalifs à la physiologie végétale.

En raison de sa collaboration, il y a plus de soixante ans, à un journal de sciences aujourd'hui disparu, l'*Opinion*, M. Chatin se trouvait le doyen des journalistes scientifiques.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 711 MARS Année 1901

HISTOIRE DE LA SYNTHÈSE DE L'INDIGO (1)

Par **M. Ad. Baeyer**

Le bureau de la Société Chimique Allemande m'a demandé de tracer l'histoire de la synthèse de l'indigo. Avant d'entrer dans le sujet, je ferai remarquer que j'avais déjà publié, il y a une vingtaine d'années de cela, l'histoire de mes travaux sur l'indigo. Mais, comme cette publication ne comprend que trois pages et demande à être complétée sous bien des rapports, je n'ai pas hésité à déférer au désir du bureau de notre société. Cependant, pour rendre leur intérêt à ces lignes que j'avais écrites alors en plein travail et qui présentent un certain intérêt historique, je vais les répéter littéralement en les intercalant entre les passages appropriés de ma conférence.

Voici ce que j'écrivais à cette époque (2) :

« La découverte d'une synthèse facile à réaliser du bleu d'indigo (en partant de l'isatine chlorée) ayant clos un chapitre important de l'histoire de cette matière colorante, je me permets de jeter un coup d'œil rétrospectif sur la marche de mes recherches qui ont abouti à ce résultat.

« Ces recherches sont consignées dans un grand nombre de notes éparses et sans lien apparent, et je crois rendre service à mes collègues en montrant, d'une part, que la découverte de l'indigo artificiel a été le fruit d'une longue série de recherches expérimentales systématiques et intimement liées entre elles, et en précisant, d'autre part, le champ de travail que je cultive en ce moment en me basant sur les faits découverts par moi-même et par mes élèves. »

Les remarquables propriétés de l'indigo avaient engagé depuis longtemps les chimistes à s'occuper de cette matière colorante, et toute une série importante de dérivés du benzène fut pour la première fois préparée en partant de l'indigo. L'aniline, que le pharmacien Unverdorben avait obtenue en 1826 par la distillation sèche de l'indigo, rattache l'histoire de cette matière colorante à l'un des travaux les plus beaux et les plus fructueux de l'homme dont nous fêtons aujourd'hui la mémoire. L'acide anthranilique, découvert en 1841 par Fritzche, resta pendant longtemps sans provoquer un intérêt spécial, jusqu'à ce que, à la suite de la synthèse de l'indigo réalisée par Heumann, cet acide eut permis à la *Badische Anilin-und Soda-Fabrik* d'entrer en lutte victorieuse avec le produit naturel.

L'indol extrait pour la première fois de l'indigo acquit une grande importance pour la chimie physiologique par le fait de sa formation dans l'organisme animal.

L'isatine, découverte simultanément par Erdmann et Laurent, fournit à Hofmann de l'aniline par fusion avec la potasse, et lui permit de préparer les anilines mono et dichlorées et mono et dibromées.

Elle fut en outre le point de départ de mes travaux sur l'indigo. Dans la note citée plus haut, on trouve les lignes suivantes :

« Le premier problème que je me suis posé consistait à éliminer l'oxygène de l'isatine, et l'on sait comment il fut résolu en 1865 et 1866 par la transformation de l'isatine en dioxindol, oxindol et indol.

L'énorme dépense de temps et de travail que nous a coûtée la découverte de la méthode de réduction par la poudre de zinc, méthode nécessaire pour réaliser ce but, fut d'ailleurs, dès 1868,

(1) Conférence faite à l'occasion de l'inauguration de l'Institut Hofmann, à la *Société Chimique Allemande*.

(2) *Berichte*, t. XIII, p. 2254 ; *Moniteur Scientifique*, 1881, p. 253.

récompensée par la découverte, faite dans mon laboratoire par mon assistant Graebe et le praticant Liebermann, de l'*alizarine artificielle.* »

Mes travaux sur l'isatine avaient eu, pour point de départ, mes recherches sur l'acide urique. Celles-ci furent provoquées par Adolf Schlieper qui m'avait proposé en 1860 de continuer ses travaux commencés il y avait quinze ans au laboratoire de Liebig.

Parmi les produits qu'il mit entre mes mains se trouvait une petite quantité d'acide hydurilique qu'il avait obtenu accidentellement en abandonnant pendant longtemps au bain de sable chaud le produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique, produit sirupeux et contenant de l'acide dialurique. Je cherchai à reproduire ces conditions en chauffant de l'acide dialurique avec de la glycérine, et obtins en effet de l'acide hydurilique, une combinaison alloxanthinique d'acides dialurique et barbiturique qui me conduisit à la découverte de celui-ci, c'est-à-dire de la malonylurée.

En étudiant un jour les propriétés de l'isatine, je fus frappé de la grande analogie qui existait entre celle-ci et l'alloxane. La réduction de l'isatine, étudiée en 1840 par Laurent et Erdmann, ne put être menée au-delà de sa première phase, l'isathyde, vu que les autres dérivés découverts par ces auteurs, indène, hydrindène, etc., n'étaient que des produits de condensation complexes. Mais il était à espérer que l'enchaînement des idées qui m'avait conduit à la malonylurée à travers l'immensité des dérivés complexes de l'acide urique, pourrait aussi rendre service dans l'étude de l'isatine. Cet espoir se réalisa en effet, lorsque, en 1865, j'entrepris des recherches sur l'isatine avec mon élève C. A. Knop, ancien pharmacien (1). En traitant successivement l'isatine par l'amalgame de sodium et par l'étain et l'acide chlorhydrique, nous obtenons le dioxindol correspondant à l'acide dialurique, et finalement le terme ultime de la série correspondant à l'acide barbiturique, l'oxindol.

Série de l'isatine

CO / — CO / AzH	CH(OH) / — CO / AzH	CH^2 / — CO / AzH
Isatine.	Dioxindol.	Oxindol.

Série de l'alloxane

CO / CO — — CO / AzH — — AzH / CO	CH(OH) / CO — — CO / AzH — — AzH / CO	CH^2 / CO — — CO / AzH — — AzH / CO
Alloxane.	Acide dialurique.	Acide barbiturique.

Les formules des dérivés de l'alloxane consignées dans ce tableau ont été empruntées à mon travail sur l'acide urique ; elles sont encore valables aujourd'hui. Mais une idée qui vint à mon esprit au cours de ce travail m'empêcha de reconnaître que les dérivés de l'isatine étaient constitués d'une manière très analogue. Les propriétés phénoliques de l'oxindol m'induisirent notamment à considérer celui-ci comme le phénol d'un composé hypothétique auquel j'ai assigné la formule $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ Az \end{matrix} \right\rangle CH$ et auquel j'ai donné le nom d'*indol.*

Le travail entrepris avec Knop terminé, je m'attachai immédiatement à préparer cet indol hypothétique dont les propriétés devaient être bien merveilleuses, tout aussi merveilleuses que celles de l'indigo, dont la nature particulière occupa ma fantaisie dès l'âge d'adolescent. Je n'oublierai jamais avec quel transport de joie je maniai un morceau d'indigo acheté moyennant une pièce de deux écus qui me fut donnée pour ma fête de treizième année, et avec quel plaisir j'aspirai l'odeur

(1) *Ann. d. Chem.*, t. CXL, p. 1.

de l'orthonitrophénol lorsque j'en tirai l'isatine par une méthode décrite dans le *Précis de chimie organique* de Wöhler.

Pour préparer cette subtance-mère de l'indigo, je partis de l'oxindol qui ne contenait qu'un atome d'oxygène de trop, et qui se comportait comme un phénol. Le problème de la préparation de l'indol se trouvait donc ramené à celui de la réduction du phénol en benzine, ce qui n'était cependant d'aucune utilité pratique, étant donné que cette transformation, tellement simple au point de vue théorique, ne pouvait être réalisée que par des voies très détournées qui n'étaient pas praticables avec l'oxindol en raison de sa facile résinification. Après six mois de vains efforts, je contai ma peine à mon collègue Stahlschmidt qui professait la chimie industrielle à l'Académie Il m'apprit que la poudre de zinc, qui n'avait été employée jusqu'alors que pour la fabrication de la peinture à l'huile, était depuis un certain temps utilisée en technique comme moyen de réduction (1). Je fis aussitôt une expérience, mais l'oxindol résista à tous mes efforts, jusqu'à ce que, en désespoir de cause, je me fusse mis à le chauffer presque au rouge avec de la poudre de zinc dans un tube à combustion. J'eus enfin (2) entre les mains la substance-mère de l'indigo, et j'éprouvai une joie que Fischer pourrait avoir sentie plus tard lorsque, après quinze années de travail, il obtint la purine, la substance-mère de l'acide urique.

Dans ma note de 1880, j'écrivais :

« Mes efforts tendaient dorénavant vers la découverte d'une méthode facile pour la préparation de l'indol, attendu que je considérais alors celui-ci comme la substance-mère du groupe indigotique. En 1868 (3), on trouva une méthode directe pour l'obtention de l'indol par l'action de la poudre de zinc sur le bleu d'indigo, et en 1869 (4) une méthode de synthèse en partant de l'acide nitrocinnamique et de ses dérivés. Le mémoire cité en dernier lieu renferme un passage que je voudrais reproduire littéralement, parce qu'il contient tout le programme de mes travaux sur l'indigo jusqu'à ce jour :

« Si l'on veut préparer l'indol par voie synthétique, il faut, conformément à la formule ci-dessus, introduire dans le noyau benzénique une chaîne latérale, formée de deux chaînons carbonés et d'un atome d'azote, et les relier ensuite entre eux. Les conditions nécessaires pour cette opération sont réalisées dans l'acide nitrocinnamique, si l'on fait abstraction de l'acide carbonique et de l'oxygène du groupe nitré. Et, en effet, nous avons trouvé que, fondu avec de la potasse (5), l'acide nitrocinnamique fournit de l'indol. »

L'obtention directe de l'indol en partant du bleu d'indigo n'avait de l'importance qu'en tant qu'elle montrait que l'indol ne provenait pas de la transformation de l'indigo en isatine, mais entrait sous une forme encore inconnue dans la composition de la matière colorante elle-même. Ce travail fut le premier présenté à notre Société. Vinrent ensuite, dans le courant des deux années suivantes, les travaux exécutés en collaboration avec Emmerling sur la synthèse de l'indol en partant de l'acide orthonitrocinnamique et sur la transformation de l'isatine en indigo, à la suite de quoi mes recherches sur l'indigo furent interrompues pendant 8 ans. La cause de cette interruption résidait dans une note publiée en 1869 par Kékulé et dans laquelle ce savant annonçait des recherches sur la préparation synthétique de l'indigo. Comme, au bout de huit ans, ces recherches n'avaient encore abouti à rien, je les repris pour mon compte, et, de 1878 à 1884, je publiai, en partie seul, en partie avec mes élèves, une grande série de mémoires sur ce sujet.

Le temps mis à ma disposition étant limité, je n'exposerai aujourd'hui l'histoire de mes travaux sur l'indigo, et notamment celle des recherches relatives à la préparation de la matière colorante, que jusqu'à 1880, c'est-à-dire jusqu'à la découverte de la synthèse de l'indigo en partant de l'acide cinnamique.

Pour la commodité de l'exposition, j'ai disposé les matériaux qui sont très vastes, non pas dans l'ordre chronologique, mais d'après l'importance des substances qui nous occupent : indol, isatine, indigo.

Cette manière de traiter le sujet est d'autant plus avantageuse, que les idées surgies de l'étude chimique de l'indigo fructifièrent aussi dans d'autres branches de notre science, et ne furent pas sans contribuer aux progrès réalisés dans la chimie organique en général C'est ainsi que l'étude de l'indol aida à fonder la théorie de la fermeture des chaînes, celle de l'isatine contribua à établir l'isomérie desmotrope ; c'est ainsi que les travaux sur l'indigo conduisirent à toute une série de méthodes nouvelles qui furent utilisées plus tard.

---

(1) Exemple : *A. Kremer*, Réduction du nitrobenzène par la poudre de zinc, *Dingl. polyt. Journ.*, t. CXLIX, p. 377.
(2) *Berl Acad.*, 1866, p. 527.
(3) *Berichte*, t. I, p. 17.
(4) *Berichte*, t. II, p. 679.
(5) Avec addition de limaille de fer ou de poudre de zinc.

Contribution a l'histoire de l'indol

Avant que l'indol ne fut découvert, je lui asssignai, en manière d'hypothèse [1], la formule suivante :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH^2 \\ Az \end{matrix} \rangle CH.$$

Quand j'eus la substance entre les mains [2], je remarquai une grande analogie entre l'indol et le pyrrol qui a la même composition que le noyau latéral de l'indol, et cherchai, en collaboration avec mon élève Lubavine, à déterminer la constitution du pyrrol [3].

Nous découvrimes le pyrrolate de potassium, et j'en déduisis les formules du pyrrol, de l'indol et du furfurane [4] qui tiennent encore aujourd'hui.

Ma synthèse de l'indol réalisée en 1869 avec Emmerling fut cependant interprétée par les contemporains d'une manière différente. Kékulé [5] considérait l'indol comme un amidophénylacétylène, Emmerling et Engler [6] comme un dérivé hydrazoïque avec formule doublée ; Nencki fut du même avis jusqu'à ce que, par la détermination de la densité de vapeur, il eut acquis la certitude que ma formule était la vraie [7].

Jusqu'en 1879, l'indol ne pouvait être préparé qu'en employant des températures élevées — méthode à la poudre de zinc, passage des vapeurs d'éthylènaniline à travers des tubes chauffés au rouge [8] — ou, d'après les recherches de Nencki et autres, par la décomposition des matières albuminoïdes. Dans le courant de cette année, je trouvai [9] une méthode qui permettait d'obtenir l'indol par voie humide et qui devint très fructueuse.

Après la transformation de l'isatine par l'action du pentachlorure de phosphore en isatine chlorée et la conversion de celle-ci par réduction en indigo, il était tout indiqué de soumettre au même traitement l'oxindol. La première réaction fut facile à effectuer, bien que, en raison de l'action chlorurante du pentachlorure de phosphore, il se formât de l'indol dichloré à la place du produit monochloré. La substitution de l'hydrogène au chlore offrit les plus grandes difficultés et ne put être opérée pour cause de résinification ni au moyen de poudre de zinc, ni au moyen d'acide iodhydrique, tandis que l'amalgame sodique ou le sodium en solution éthérée ou alcoolique n'attaquèrent point le chlore. Mais, en faisant chauffer à l'ébullition le produit dichloré en solution alcoolique, ou mieux encore, en solution amylique, et y introduisant du sodium en morceaux, je pus atteindre le but cherché. L'année suivante, Wischnegradski utilisa la même méthode pour hydrurer l'éthylpyridine [10].

Plus tard Ladenburg [11] perfectionna cette méthode et chercha même — à tort, à mon avis — à s'en attribuer la découverte.

La méthode de préparation de l'indol qui vient d'être décrite conduisit à la synthèse de la quinoléine en partant de l'acide cinnamique et révéla ainsi le rapport qui existait entre l'indol et la quinoléine. Vers la même époque on reconnut les lois qui président à la fermeture des chaînes, qui est à la base de cette synthèse. Voici comment je m'exprimai à ce sujet en 1880 :

« Les recherches sur l'oxindol, qui renferme deux atomes d'oxygène dans la chaîne latérale, conduisirent naturellement à soumettre au même traitement les corps de même nature, mais contenant trois atomes de carbone : le carbostyrile et l'hydrocarbostyrile. Ce dernier fournit facilement une quinoline dichlorée correspondant à l'indol deux fois chloré et qui fut transformée en quinoline ordinaire [12]. Mais avec un nombre plus grand d'atomes de carbone dans la chaîne latérale, la fermeture cyclique ne peut être obtenue, et la thèse énoncée en 1869 et citée plus haut put être étendue et complétée comme suit [13] :

« La synthèse de corps appartenant au groupe indigo et les recherches exposées plus haut ont démontré que le groupe amido en position ortho se relie facilement au deuxième et au troisième atome de la chaîne latérale, mais, à ce qu'il paraît, ne se relie point aux atomes plus éloignés. Pour la fermeture de la chaîne, la présence d'un groupe carboxyle n'est pas indispensable. C'est ainsi, par exemple, qu'il se forme un corps quinoléinique lorsque le troisième atome de carbone, comme c'est le cas chez la phényléthylméthylcétone, existe à l'état cétonique, et l'on peut prévoir avec beaucoup de probabilité que, dans tous les cas où le deuxième ou le troisième atome de carbone existe à l'état de groupe alcoolique, aldéhydique ou cétonique, il se forme des anhydrides internes qui appartiennent soit au groupe indol, soit au groupe quinoline. »

A cette occasion, je crois avoir énoncé le premier l'idée que la fermeture d'une chaîne ne se produit que lorsqu'il y a lieu à formation d'un noyau de cinq ou de six atomes. Erlenmeyer [14]

(1) *Ann. d. Chem.*, t. CXL, p. 6 (1866). — (2) *Ann. d. Chem.*, t. CXL, p. 295 ; *Suppl.* t. VII, p. 56.
(3) *Berichte*, t. II, p. 99. — (4) *Berichte*, t. III, p. 517. — (5) *Berichte*, t. II, p. 748.
(6) *Berichte*, t. III, p. 891 ; *Moniteur Scientifique*, 1881, p. 307. — (7) *Berichte*, t. VIII, p. 1517.
(8) *Berichte*, t. X, pp. 692, 1262. — (9) *Berichte*, t. XII, p. 456 ; *Moniteur Scientifique*, 1881, p. 253.
(10) *Berichte*, t. XIII, p. 2400. — (11) *Berichte*, t. XXVII, p. 78. — (12) *Berichte*, t. XII, pp. 459 et 1320.
(13) *Berichte*, t. XIII, p. 115. — (14) *Berichte*, t. XIII, p. 305.

n'exprima qu'un mois plus tard le même avis concernant la formation de lactones, lorsqu'il affirma que cette formation n'avait lieu que chez les oxacides γ. Le développement ultérieur de cette idée me conduisit cinq années plus tard ([1]) à la théorie des tensions qui est par conséquent également un fruit de mes travaux sur l'indigo.

Dans ma note de 1880, on lit :

« Un travail publié, comme les précédents, en collaboration avec Jackson ([2]) apporta une nouvelle preuve à l'appui de cette manière de voir en montrant que la cétone méthylique de l'acide orthoamidophénylacétique se transforme, par perte spontanée d'eau, en méthylcétol, base ayant la composition d'un indol méthylé. Etant donné cette transformation de la cétone, il fallut admettre que l'aldéhyde correspondant devait fournir de l'indol ou un corps isomère, et, pour cette raison, des recherches furent instituées en vue de préparer l'aldéhyde orthonitrophénylé. J'acquis d'abord la certitude que l'oxystyrol de Glaser était identique avec l'aldéhyde de l'acide phénylacétique ([3]) et qu'on pouvait s'attendre à ce que l'acide orthonitrophényloxyacrylique pût être transformé en aldéhyde orthonitrophénylacétique de la même manière que les composés non-nitrés. Mais je reconnus bientôt que, malgré la perte résultant de l'élimination de l'anhydride carbonique, l'acide cinnamique était une matière première plus avantageuse pour la synthèse de l'indigo, de l'isatine et de l'indol que l'acide phénylacétique, de telle sorte que les expériences qui suivirent (synthèse de l'indigo en partant de l'acide cinnamique) ne furent autre chose que l'exécution du programme tracé en 1869 et, chose remarquable, demeuré pendant si longtemps inaperçu. »

Mes tentatives d'arriver par la voie indiquée plus haut à l'aldéhyde orthonitrophénylacétique furent vaines, et, jusqu'à présent, on ne réussit pas encore à préparer ce corps ; par contre, elles amenèrent la découverte de la synthèse de l'indigo en partant de l'acide orthonitrocinnamique.

Contribution a l'histoire de l'isatine

Jusqu'en 1869, je fus le seul, après Laurent et Erdmann, à m'occuper de l'isatine. Vers la fin de cette année, Kékulé entra dans ce domaine par la publication d'une note dans laquelle il annonçait des recherches sur la synthèse de l'isatine en se basant sur une nouvelle formule de celle-ci.

Bien que ses idées sur l'indol et sur le groupe de l'isatine fussent reconnues plus tard erronées, il avait vu clair en ce qui concerne l'isatine, et jalonna le chemin qui me conduisit plus tard à la synthèse de ces corps.

Pour mesurer la difficulté qu'offrait à cette époque l'établissement des formules de cette classe de corps, il faut se rappeler que les théories sur la fermeture des chaînes et sur la transposition intramoléculaire des atomes, théories qui étaient précisément nécessaires pour comprendre ces formules, ne sortirent que de l'étude plus approfondie de l'isatine. Le carbostyrile et l'hydrocarbostyrile étaient considérés comme des composés tout à fait à part, et même un théoricien distingué comme Kékulé se laissa aller à supposer que le dioxindol résultant de la réduction de l'isatine était un aldéhyde.

Par la réduction de l'isatine en indol, j'acquis la certitude que cette classe de corps était formée par des produits d'oxydation de l'indol. Je considérais l'isatine, en raison de ses propriétés quinoïdiques, comme une orthoquinone, bien que, à cette époque, aucun composé de cette classe ne fût encore connu ; au dioxindol et à l'oxindol j'attribuais en même temps les formules d'une pyrocatéchine et d'un phénol dérivés de l'isatine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(O^2) = C \\ AzH \diagup \end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(HO) = C(OH) \\ AzH \diagup \end{matrix}\right.$$

Isatine. Dioxindol.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C(OH) = CH \\ AzH \diagup \end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH = C(OH) \\ AzH \diagup \end{matrix}\right.$$

Oxindol.

Cette manière de voir se trouva être complètement conforme à la réalité ; par contre, la supposition d'après laquelle le noyau d'indol n'était pas rompu lors de la transformation de l'isatine en acide isatique ne se confirma pas.

Kékulé ([4]) soumit bientôt après mes idées à un examen critique et émit l'hypothèse que l'indol était un orthoaminophénylacétylène, le dioxindol un aldéhyde, l'acide isatique un dérivé aminé

(1) *Berichte*, t. XVIII, p. 2277. — (2) *Berichte*, t. XIII, p. 187.
(3) *Berichte*, t. XIII, p. 306. — (4) *Berichte*, t. II, p. 748 ; *Monit. Scient.*, (*loc. cit.*).

de l'acide benzoylformique encore inconnu et l'isatine un anhydride interne de cet acide. Il assigna à l'acide isatique et à l'isatine les formules suivantes :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.\ COOH \\ AzH^2 \end{cases} \qquad C^6H^4 \begin{cases} CO.CO \\ AzH \end{cases}$$

Acide isatique. Isatine.

La formule de l'isatine proposée par Kékulé est à la mienne ce que la formule dicétonique des quinones — proposée en 1873 par Fittig [1] — est à l'ancienne formule à structure peroxyde de Graebe. La formule de Kékulé était donc à peu près identique à celle de Graebe. Par contre, sa conception sur l'acide isatique et sur le rapport qui existait entre celui-ci et l'isatine était tout à fait nouvelle. Elle montrait une voie vers la synthèse de l'isatine, sur laquelle Kékulé s'exprima comme suit :

« Je suis en train de transformer l'acide phénylacétique, d'abord en acide bromophénylacétique, et ensuite, en acide nitrobromophénylacétique. Par la réduction de celui-ci, il se formera probablement de l'acide orthoamidophénylacétique et en même temps un corps correspondant au carbostyrile. Si alors on réussit à oxyder cet acide de manière à ce que l'hydrogène de la chaîne latérale soit remplacé par de l'oxygène, on arrivera à l'acide isatique et à l'isatine. »

Kékulé voulait, par l'introduction de brome, diriger le groupe nitro sur la position ortho, mais son élève Bedson [2] ne parvint pas à mener à bonne fin ce programme. De même, Wachendorf [3] ne réussit pas à obtenir l'acide orthonitrophénylacétique cherché. Celui-ci relate comme suit ses expériences exécutées au laboratoire de Bonn :

« Pour cette raison, mon attention se porta en premier lieu sur la préparation synthétique de l'acide orthonitrophénylacétique. Suivant Radziszewski [4], cet acide se forme comme sous-produit lors de la nitration de l'acide phénylacétique, mais en quantité tellement petite que la méthode pourrait à peine être utilisée pratiquement. D'autre part, Kékulé institua des recherches sur la synthèse de l'acide orthonitrophénylacétique, recherches dont la signification théorique avait déjà été indiquée antérieurement. Ces expériences ne surmontèrent pas encore les grandes difficultés qu'offre l'introduction du groupe nitro en position ortho. »

Huit années s'étant ainsi écoulées après la première publication de Kékulé sans amener de résultat appréciable, je me crus en droit de soumettre moi-même à la vérification la justesse de ses idées. Je me dis que si l'isatine était vraiment l'anhydride de l'acide isatique, les produits de réduction de celui-ci seraient aux produits de réduction de l'isatine ce que l'acide lui-même est à son anhydride, ainsi que le montre les formules suivantes :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.\ COOH \\ AzH^2 \end{cases} \qquad C^6H^4 \begin{cases} CO.\ CO \\ AzH \end{cases}$$

Acide isatique. Isatine.

$$C^6H^4 \begin{cases} CH(OH).\ COOH \\ AzH^2 \end{cases} \qquad C^6H^4 \begin{cases} CH(OH).\ CO \\ AzH \end{cases}$$

Acide orthoaminomandélique. Dioxindol.

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2.\ COOH \\ AzH^2 \end{cases} \qquad C^6H^4 \begin{cases} CH^2.\ CO \\ AzH \end{cases}$$

Acide orthoaminophénylacétique. Oxindol.

L'étude expérimentale de cette question fut entreprise en collaboration avec Suida [5].

Comme l'acide isatique n'est stable qu'en solution alcaline et ne saurait être réduit dans ces conditions, on eut recours à un artifice qui consistait à acétyler d'abord l'isatine et à réduire ensuite le dérivé acétylé stable en solution acide, par l'amalgame sodique en solution acétique. On obtint ainsi de l'acide acétylhydrindique (acétylortho aminomaudélique) et, par réduction ultérieure de celui-ci, de l'*oxindol*. La conception un peu élargie de Kékulé ayant de cette manière été confirmée, on put procéder à la réalisation du programme tracé par Kékulé pour la synthèse de l'isatine. Mettant à profit une remarque de Radziszewski, dont Kékulé n'avait tenu aucun compte, et d'après laquelle l'acide orthonitré se forme en grande quantité aux températures élevées, j'opérai la nitration à la température du bain-marie bouillant et obtins avec un bon rendement la substance vainement cherchée pendant si longtemps. Comme il était à prévoir, la réduction de

(1) *Ann. d. Chem.*, t. CLXVI, p. 381. — (2) *Berichte*, t. X, pp. 530 et 1657.
(3) *Ann. d. Chem.*, t. CLXXXV, p. 259. — (4) *Berichte*, t. II, p. 207 ; t. III, p. 648.
(5) *Berichte*, t. XI, p. 584 ; t. XII, p. 1326 ; *Monit. Scient.*, 1878, p. 1307.

cet acide fournit de l'oxindol synthétique (1). L'amidooxindol préparé avec celui-ci put facilement être transformé par oxydation en isatine. Ce fut ainsi que, le 6 juin 1878, je réalisai pour la première fois la synthèse de l'isatine. La transformation, découverte en 1870, de l'isatine en indigo fut ainsi complétée et devint une synthèse totale de la matière colorante (2).

Claisen et Shadwell (3) apportèrent en 1871 une nouvelle preuve à l'appui de la formule proposée par Kékulé pour l'acide isatique, par la synthèse de cet acide en partant du dérivé cyanogéné de l'acide orthonitrobenzoïque. Claisen (4) avait déjà annoncé deux années auparavant ces recherches par les mots suivants :

« Il serait aussi intéressant d'arriver, par l'acide orthonitrobenzoïque et son dérivé cyanogéné, à l'acide phénylglyoxalique ortho-amidé dont, suivant Kékulé, l'isatine est l'anhydride interne. »

Mes travaux personnels furent poursuivis dans le courant de cette année et donnèrent un nouveau produit de réduction de l'isatine, l'hydroïsatine (5). La solution de l'isatine et de son dérivé acétylé dans l'acide acétique glacial est décolorée par la poudre de zinc, l'eau en précipite une substance blanche, qui se transforme de nouveau à l'air en isatine. Mais si l'on fait bouillir avec de la poudre de zinc une solution aqueuse d'isatine additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, il se produit au bout de peu de temps une décoloration persistante avec formation d'oxindol. L'hydroïsatine doit donc être considérée comme le premier produit de réduction de l'isatine.

Voici ce que j'écrivais à cette époque sur la constitution de l'hydroïsatine :

« Lorsqu'on cherche à s'expliquer la formation de l'hydroïsatine d'après la formule de Kékulé, on se heurte à de grandes difficultés. Par contre, cette réduction s'interprète très facilement d'après ma formule de l'isatine, vu qu'elle correspond à la transformation de la quinone en hydroquinone » :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C \\ | \\ C \\ | \\ AzH \end{matrix} \right. \!\!>O^2 \qquad\qquad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C.\,OH \\ \| \\ C.\,OH \\ | \\ AzH \end{matrix} \right.$$

Toutefois, ces difficultés se trouvent supprimées si — en admettant que l'isatine se comporte comme une orthoquinone — l'on adopte la théorie déjà énoncée en 1875 par Fittig (6) et suivant laquelle ces substances doivent être considérées comme des orthodicétones.

La transformation de l'isatine de Kékulé en mon hydroïsatine correspondrait donc à la réduction de la phénanthrènequinone en dioxyphénanthrène. Mais, comme on voit, la formule dicétonique n'était pas encore généralement admise à cette époque, ce qui s'explique par le fait que la réduction des orthodicétones en phénols analogues à la pyrocatéchine était beaucoup mieux interprétée par l'ancienne conception de Graebe.

Avec la formule dicétonique, il était difficile de concevoir que les deux atomes d'oxygène fussent simultanément réduits avec formation d'une double liaison qui n'existait pas avant. Il fallut avoir recours à une hypothèse spéciale, suivant laquelle les deux oxygènes cétoniques en position ortho et para s'influencent mutuellement dans le sens indiqué plus haut.

Le mérite d'avoir érigé cette hypothèse spéciale en une loi générale revient à Johannes Thiele. Comme sa théorie des composés non saturés, qui n'a été publiée que l'année dernière (7), est encore toute récente, je me permets d'en exposer les grandes lignes et d'en tirer parti pour élucider la nature de l'isatine.

J'avais observé, en collaboration avec Rupe, que, dans la réduction de l'acide muconique, les deux atomes d'hydrogène se fixaient sur les extrémités de la chaîne hydrocarbonée contenue dans cet acide, en même temps qu'il se formait une nouvelle liaison double au milieu de la chaîne :

$$HO^2C.\,CH : CH.\,CH : CH.\,CO^2H$$
$$HO^2C.\,CH^2.\,CH : CH.\,CH^2.\,COOH$$

J'avais expliqué ce phénomène particulier par l'attraction que les groupes carboxyle exerçaient sur les atomes d'hydrogène. Thiele démontra que la présence de groupes carboxyle n'était pas indispensable pour la fixation d'atomes d'hydrogène en position 1-4. L'addition d'hydrogène ou de brome s'effectue en position 1-4 en l'absence de groupes carboxyles. Il émit l'hypothèse suivant laquelle deux liaisons doubles, se trouvant dans le voisinage immédiat l'une de l'autre, ne revêtent plus leur caractère ordinaire, mais présentent une structure particulière qui devrait être exprimée par un symbole nouveau. Une paire de liaisons double pourrait être comparée à un aimant qui n'est actif qu'à ses extrémités. Qu'on vienne à le couper par le milieu, il se forme deux nouveaux aimants identiques ; s'il est transformé en anneau, il perd toute faculté d'agir au

(1) *Berichte*, t. XI, p. 582 ; *Monit. Scient.*, 1878, p. 1308.
(2) *Berichte*, t. XI, p. 1228 ; *Monit. Scient.*, 1878, p. 1309. — (3) *Berichte*, t. XII, p. 380.
(4) *Berichte*, t. X, p. 431. — (5) *Berichte*, t. XII, p. 1309 ; *Monit. Scient.*, 1879, pp. 1228 et 1276.
(6) *Ann. d. Chem.*, t. CLXXX, p. 23. — (7) *Ann. d. Chem.*, t. CCCVI, p. 87.

dehors, mais il la recouvre intégralement lorsque l'anneau est de nouveau rompu. Cette image explique d'une manière parfaite la nature du benzène et semble, à mon avis, mettre un terme à la guerre scientifique de plus de trente ans dont la constitution de la benzine fut l'objet. Du même coup, la réduction particulière des quinones et de l'isatine se trouve ramenée à une loi générale. Les deux atomes de l'isatine forment les extrémités d'un aimant qui fixent deux atomes d'hydrogène, en même temps qu'il se forme une nouvelle double liaison, par suite du déplacement des valences :

+
O
:
C
.
AzH. C
:
C
:
O
—

C. OH
:
AzH. C. OH

L'ancienne formule de structure peroxyde proposée pour les quinones par Graebe acquiert, il me semble, par là une nouvelle signification. Les deux pôles actifs désignés dans la formule de l'isatine par les signes + et —, exercent probablement aussi l'un sur l'autre une attraction qui, cependant, ne suffit pas, comme l'avait admis Graebe, pour relier les deux atomes d'oxygène entre eux avec formation d'une liaison double entre deux atomes de carbone.

En admettant que la formule ci-dessus, qui en ce moment est soumise par Thiele à une vérification, soit exacte, l'hydroïsatine doit être considérée comme un isomère du dioxindol, c'est-à-dire comme le véritable dioxindol correspondant à la pyrocatéchine.

La substance qui avait antérieurement reçu le nom de dioxindol résulte de la transposition de l'hydroïsatine suivant la règle d'Erlenmeyer :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} C(OH) = C(OH) \\ AzH \diagup \end{matrix}$$

Hydroïsatine.

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH(OH).\ CO \\ AzH \diagup \end{matrix}$$

Dioxindol.

C'est à cette transposition, qu'il était impossible de prévoir, qu'il faut attribuer le fait que la nature de cette classe de composés resta pendant si longtemps obscure.

Les recherches poursuivies en 1882, en collaboration avec Oekonomides (1), conduisirent à un résultat qui m'étonna moi-même. Elles démontrèrent que, dans les éthers de l'isatine préparés au moyen du sel d'argent, les radicaux alcooliques étaient fixés sur l'oxygène, tandis que l'acétylisatine ne pouvait renfermer le radical acide que lié à l'azote, en raison de sa transformation facile en acide isatique acétylé. Ce résultat fut confirmé plus tard par la préparation de l'éthylisatine isomère, contenant le radical alcoolique lié à l'azote. L'isatine réagit par conséquent en deux sens différents, phénomène qui fut désigné plus tard par Laar, sous le nom de tautomérie. Je donnai à l'une des formes le nom de *lactame* et à l'autre celui de *lactime*, et supposai que, dans la formation des sels alcalins et argentiques et dans celle de l'éther lactimique, il n'y avait pas transposition intramoléculaire, d'où il résultait que l'isatine elle-même répondait à la formule de la lactime, tandis que le traitement par l'anhydride acétique déterminait une transposition. Michael (2) montra plus tard que la supposition directement opposée, c'est-à-dire que la transposition se produit dans le sel argentique, s'accordait beaucoup mieux avec le plus grand nombre de faits connus. C'est donc la formule de la lactame qui revient à l'isatine elle-même et, tout, dernièrement, Goldschmidt et Meister (3), de même que Hartley et Dobbie (4) se prononcèrent pour d'autres raisons dans le même sens. Personnellement, je considère aussi, — en me basant sur les faits acquis dans ce domaine depuis la publication de mon travail — comme plus probable que l'isatine à l'état solide est une lactame, tandis que, avec Marchlewski (5), il ne me paraît pas impossible que la solution renferme également la modification lactime.

En 1883, je publiai cette théorie en l'étendant à l'indoxyle, et l'exprimai comme suit :

« Les isomères ne sont connus qu'à l'état combiné ; à l'état libre ils reviennent spontanément à la forme initiale. Leur instabilité doit être attribuée à la mobilité des atomes d'hydrogène, étant donné que la substitution d'autres groupes à l'hydrogène rend les composés stables. »

(1) *Berichte*, t. XV, p. 2093 ; *Monit. Scient.*, 1882, pp. 294 et 297 ; *Ibid.*, pp. 484 et 662.
(2) *Journ. f. prakt Chem.*, t. XXXVII, p. 512 (1888). — (3) *Berichte*, t. XXXIII, p. 213.
(4) *Journ. Chem. Soc.*, 1899, p. 640. — (5) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LX, p. 407.

La règle d'Erlenmeyer fut le premier précurseur de cette théorie des pseudoformes. La théorie elle-même tient encore aujourd'hui ; seulement elle a été complétée en ce sens que l'on voit maintenant isoler dans quelques cas les deux formes qui, à l'état liquide ou en solution, peuvent exister l'une à côté de l'autre, dans un état analogue à la dissociation.

Par contre, la nomenclature que j'avais proposée en me basant sur cette théorie demande à être modifiée. J'avais désigné la forme lactame sous le nom de pseudoïsatine, un nom qui ne convient plus du moment que l'on admet que l'isatine est elle-même une lactame. Pour éviter la confusion qui résulte nécessairement de l'inversion des noms, je propose d'omettre tout à fait le mot « pseudo ». Comme le carboxyle qui nous occupe n'existe pas à l'état de groupe cétonique et qu'il ne saurait, par conséquent, y être question de forme « cétonique » et de forme « œnolique », il serait beaucoup plus simple de revenir aux désignations de « lactame » et de lactime » que j'avais proposées au début et de désigner les deux formes par les noms de lactamisatine et de lactimisatine. Mais, pour l'indoxyle, les désignations de cétoindoxyle et d'œnol-indoxyle seraient à leur place.

Contribution a l'histoire de la préparation artificielle de l'indigo

L'indigo artificiel vit le jour en 1870, lorsque, en collaboration avec Emmerling, je réussis à transformer l'isatine en bleu d'indigo par l'action du trichlorure de phosphore contenant du phosphore libre (1). Comme, à cette époque, l'isatine ne pouvait encore être préparée qu'en partant de l'indigo lui-même, cette synthèse ne devint totale que lorsque je parvins, le 6 juin 1878, à préparer artificiellement l'isatine en partant de l'acide phénylacétique (2).

Peu de temps après la première publication, Emmerling et Engler (3) observèrent la formation d'une trace d'indigo avec des matériaux ne provenant pas de la matière colorante, en faisant chauffer avec de la poudre de zinc et de la chaux sodée, par la méthode que j'avais utilisée pour la transformation de l'acide nitrocinnamique en indol, la masse sirupeuse qui s'obtenait comme sous-produit dans la nitration de l'acétophénone.

Mais, en répétant leur expérience trois cents fois, ils n'obtinrent que juste autant de matière colorante qu'il était nécessaire pour faire une expérience de cuve dans une proportion aussi petite que possible.

Bien que Emmerling et Engler fussent partis de la supposition que l'indigo était une matière colorante azoïque, leurs idées étaient, au point de vue expérimental, tout à fait justes. J'avais reconnu l'indigo comme étant un dérivé oxygéné de l'indol. Or, si l'acide orthonitrocinnamique fournit de l'indol étant traité par la poudre de zinc ou la limaille de fer, on pouvait s'attendre à obtenir de l'indigo en employant une substance orthonitrée contenant dans la bonne place l'oxygène nécessaire pour la formation de cette matière colorante. Comme ils obtinrent, en effet, bien qu'avec les plus grandes peines, une trace d'indigo, la voie semblait ouverte pour la synthèse de celui-ci en partant de l'acétophénone.

Leur déception fut d'autant plus grande lorsque, plus tard, ils n'arrivèrent plus à reproduire leur expérience. Dans une note publiée six ans plus tard, ils disent (4) :

« Nous avouons franchement que l'un de nous n'a plus réussi — en répétant d'innombrables fois les expériences de nitration avec les sortes les plus diverses d'acide nitrique fumant et dans les conditions les plus variées — à obtenir un produit sirupeux nitré qui, comme celui préparé antérieurement, restât sirupeux même après plusieurs semaines ; et cependant, c'est précisément ce produit sirupeux qui doit servir de point de départ.

... Devant la réfutation de notre synthèse du bleu d'indigo par Wichelhaus (5), nous sommes impuissants en tant que, malgré des expériences réitérées, nous n'avons pas réussi à fixer les circonstances par le concours desquelles nous avions obtenu de l'indigo, et que la méthode en question n'avait pas permis d'apporter la preuve valable de notre synthèse, c'est-à-dire, de préparer une quantité de substance nécessaire pour l'analyse. »

Je crois qu'après ces aveux de Emmerling et Engler, on ne saurait considérer comme une synthèse la formation d'indigo qu'ils avaient observée, vu que, par « synthèse » l'on entend généralement une voie qui, avec une matière première définie et dans des conditions également définies, conduit toujours au but à atteindre. Ils n'avaient pas trouvé alors une voie pareille, et ce ne fut que 25 années plus tard qu'Engler (6) parvint à préparer avec certitude de petites quantités d'indigo en traitant l'orthonitroacétophénone pure par la poudre de zinc. Donc, si Emmerling et Engler n'ont pas réalisé, en 1870, une synthèse de l'indigo dans le sens attribué généralement à ce mot, ils ont le mérite d'avoir, pour la première fois, observé la formation d'une trace de matière colorante avec des matériaux ne provenant pas de l'indigo.

---

(1) *Berichte*, t. III, p. 514 ; *Monit. Scient.*, 1881, p. 308.
(2) *Berichte*, t. XI, p. 1228 ; *Monit. Scient.*, 1878, p. 1309 et 1880, pp. 1028-1142 et 1336.
(3) *Berichte*, t. III, p. 885. — (4) *Berichte*, t. II, p. 1422. — (5) *Berichte*, t. IX, p. 1106.
(6) *Berichte*, t. XXVIII, p. 309.

Le mérite d'avoir découvert une synthèse de l'indigo revient, il me semble, à plus juste titre à Nencki [1] qui trouva en 1875 que l'indol, mis en suspension dans l'eau, fournissait avec l'ozone des traces d'indigo. Cette observation fut confirmée l'année suivante par Engler et Janecke [2]. Mais, comme dans ce cas, l'indigo ne se forme que comme produit accessoire insignifiant d'un processus d'oxydation complexe et inconnu, le terme de « formation d'indigo » serait ici plus à sa place que celui de « synthèse d'indigo ».

Les considérations qui me conduisirent, il y a trente ans, à la préparation de l'indigo artificiel en partant de l'isatine, furent les suivantes [3] :

« L'un des problèmes les plus importants de la chimie de l'indigo est incontestablement celui de la préparation de cette matière colorante en partant de l'isatine. Tant que l'isatine ne pouvait être réduite qu'à l'état d'isathyde, il était permis d'espérer que le problème serait réso u par la réduction plus profonde de l'isatine. Mais les travaux faits en collaboration avec Knop firent connaître toute une série de produits de réduction de l'isatine, et on réussit même à éliminer entièrement l'oxygène de l'isatine sans que, sur cette longue voie, une seule réaction conduisant au bleu d'indigo fût observée. L'espoir d'arriver à la synthèse de l'indigo semblait donc de plus en plus éloigné. Si l'on cherche à se rendre compte de la nature des réactifs employés jusqu'ici pour la réduction de l'isatine, on constate qu'ils sont tous des agents *hydrogénants* et qu'on n'a pas encore employé un corps susceptible d'enlever l'oxygène de l'isatine sans hydrogéner celle-ci. Seul ce moyen offrait encore quelque chance de réussite et, en effet, l'expérience montra que, pour la réduction de l'isatine en bleu d'indigo, il était nécessaire d'exclure totalement l'hydrogène, vu que l'action de cet élément conduisait à une série de composés tout différents et qui n'étaient plus susceptibles d'être transformés en indigo. Un réactif qui réalise ces conditions, c'est le trichlorure de phosphore contenant du phosphore libre. »

Ces considérations furent pleinement confirmées par les expériences faites plus tard. Lors de la réduction de l'isatine en oxindol, c'est précisément l'atome d'oxygène nécessaire pour la formation de l'indigo qui est remplacé par de l'hydrogène. Par contre, le phosphore laisse cet atome d'oxygène intact, et, par l'élimination de l'autre atome d'oxygène de l'isatine, conduit directement à l'indigo, comme le montrent les formules suivantes :

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop AzH}\right\rangle CO \qquad\qquad C^6H^4\left\langle{CH^2 \atop AzH}\right\rangle CO$$

Isatine — Oxindol

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop AzH}\right\rangle C\,\boxed{O \quad O}\,C\left\langle{CO \atop AzH}\right\rangle C^6H^4$$

Indigo.

Dans le courant des années 1878 et 1879, je cherchai à perfectionner la synthèse de l'indigo en partant de l'isatine et trouvai que celle-ci reposait sur la réduction du chlorure d'isatine préalablement formé. La méthode permettait aussi de préparer des produits de substitution — indigo dibromé, tétrabromé, dinitré, diamidé — et donnait, dans le cas du dérivé tétrabromé, des résultats presque quantitatifs. Elle fut plus tard étendue à d autres α-dérivés de l'isatine correspondant aux chlorures d'isatine — éthylisatine et α-oxime de l'isatine — et permit à T. Sandmeyer [4] de transformer, dans sa très remarquable synthèse de l'indigo, l'α-anilide de l'isatine en bleu d'indigo.

La réduction du chlorure d'isatine repose en toute probabilité sur l'addition de deux atomes d'hydrogène avec formation d'indoxyl chloré lequel se transforme directement en indigo par perte d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop AzH}\right\rangle C.\ Cl \qquad\qquad C^6H^4\left\langle{CO \atop AzH}\right\rangle C.\,\boxed{ClH}$$

Cet indoxyl, isomère de l'oxindol, fut découvert en 1879, simultanément par Baumann et Tiemann [5]. Plus encore que l'oxindol, l'indoxyl doit être considéré comme la vraie substance mère de l'indigo, dont la formation précède toujours celle de l'indigo dans presque toutes les synthèses. Pour cette raison, je demande la permission de m'arrêter un peu à cet important travail de mes amis, morts tous les deux trop tôt.

Baumann [6] appela le premier l'attention sur le fait que l'indicone provenant de l'urine était différent de l'indicone végétal obtenu par Schunck. Il montra, plus tard, en collaboration avec

(1) *Berichte*, t. VIII, p. 727. — (2) *Berichte*, t. IX, p. 1414. — (3) *Berichte*, t. III, p. 514.
(4) *Brevet français*, n° 291416 ; *Monit. Scient.*, brevets de 1900, p. 100.
(5) *Pflüger's Archiv.*, t. XIII, p. 291. — (6) *Zeitschr. f. physiolog. Chem.*, t. III, livr. 4,

Brieger (1), que l'indicone renfermait une substance qui reçut le nom d'acide indoxylsulfurique et pour l'étude de laquelle il s'associa avec Tiemann.

Les deux chimistes trouvèrent alors que, exactement de même que le phénolsulfate de potasse, l'indoxylsulfate de potasse était dédoublé par les acides en acide sulfurique et en un corps de nature phénolique, l'indoxyl. Celui-ci, ainsi dénommé en raison de son isomérie avec l'oxindol, se déposait sous forme de traînées et de gouttelettes huileuses qui possédaient une odeur fécale et étaient trop instables pour pouvoir être analysées. Traité par un oxydant, l'indoxyle se transformait presque quantitativement en indigo. Je trouvai les mêmes propriétés pour l'indoxyl préparé plus tard par synthèse La formule qu'ils assignèrent à l'indoxyl est encore valable aujourd'hui. Ils assimilèrent, avec raison, la transformation de l'indoxyl en indigo à la transformation, étudiée par A.-W. Hofmann, de l'éther diméthylpyrogallique en cerdriret. Mais ils placèrent dans le noyau benzénique, au lieu du noyau pyrolique, la double liaison qui se produit lors de la formation de la matière colorante, et arrivèrent ainsi à une formule de l'indigo qui ne tient pas compte des propriétés de ce corps.

A Baumann et Tiemann revient par conséquent le mérite d'avoir découvert l'indoxyle et montré sa facile transformation en indol. Moi, au contraire, je combattis d'abord leurs travaux, et ne reconnus l'exactitude de leurs observations qu'après avoir, deux années plus tard, préparé synthétiquement l'indoxyl et établi son identité avec celui retiré de l'urine du chien (2).

L'idée de transporter la synthèse de l'indigo dans le domaine de l'industrie ne surgit qu'en 1880, lorsque, conduit par les considérations exposées plus haut, je commençai à employer l'acide cinnamique à la place de l'acide phénylacétique.

Au cours d'une expérience instituée en vue de préparer l'aldéhyde orthonitrophénylacétique, je fis bouillir le bromure de l'acide orthonitrocinnamique avec des alcalis et constatai la formation d'une petite quantité d'indigo. L'étude de cette réaction me conduisit à la découverte de l'acide orthonitrophénylpropiolique et à la transformation de celui-ci en indigo. Cette invention fut brevetée le 19 mars 1880 ; elle fut publiée, pour la première fois, au mois de décembre de la même année (3).

M. Brunck dira ce que, par un travail incessant de près de vingt ans, l'industrie fit de cette découverte scientifique, et combien de découvertes techniques et scientifiques il fallut réaliser pour placer au même rang l'indigo artificiel et l'indigo naturel.

Mes recherches furent considérablement facilitées par les nombreux travaux sur l'acide cinnamique publiés pendant la période de temps comprise entre 1860 et 1880. Les vastes recherches de Glaser (4) et celles de Beilstein et Kuhlberg (5) sur l'acide orthonitrocinnamique me furent particulièrement utiles.

Qu'il me soit permis, en outre, d'exprimer, à cette occasion, ma reconnaissance à la *Badische Anilin-und Soda-Fabrik* qui m'aida, depuis 1880, de toute manière et très libéralement à mener à bonne fin mes recherches sur l'indigo.

BIBLIOGRAPHIE

Articles parus dans le *Moniteur scientifique* et brevets analysés concernant la SYNTHÈSE DE L'INDIGO

1878

	Pages
Baeyer. — Synthèse de l'indigo	1308, 1309 et 1341
Baeyer et Caro. — Synthèse de l'indol	307
Baeyer et Suida. — Acétylisatine	1307

1879

Baeyer. — Action du pentachlorure de phosphore sur l'isatine	1276
Baeyer. — Divers modes de préparation de l'indigo	1228

1880

Compte-rendu du premier brevet de Baeyer	793 et 1028
Diverses additions à ce brevet	1142 et 1336

(1) *Berichte*, t. XVII, p. 1745.
(2) *Berichte*, t. XVII, p. 1745 ; *Monit. Scient.*, 1880, pp. 793-1028-1142-1336 et 1881, p. 73.
(3) *Berichte*, t. XIII, p. 2254.
(4) *Ann. de Chem.*, t. CXLIII, p. 325 ; t. CXLVII, p. 78 ; t. CLIV, p. 137.
(5) *Ann. d. Chem.*, t. CLXIII, p. 121.

1881

1882

1883

1884

1885

1887

1890

1891

1892

1893

Brevets français 229109, Chemische Fabrik Goldenberg . . . 28
» allemand B. 11527, Badische . . . 130
» français 228300, Kalle et Cie . . . 277

1894

Travaux de Baeyer et Drewsen (*Berichte* 25, p. 2856) et nouvelles synthèses résumées dans les revues de Ehrmann. *Moniteur scientifique* . . . 596 et 597
Brevet allemand 73687, Badische . . . 84

1895

Brevets allemand 79693, Tcherniac (prép. ac. phtalique) . . . 62
» » 79409, Actiengesellschaft de Berlin . . . 144

1896

Brevets allemand 83056, J. Fraenckel et K. Spiro . . . 57
» » 85494, Badische . . . 153
» » addition Badische . . . 142
» » » Farbenfabriken . . . 433 et 779
» » 86914, Tcherniac (ac. phtalique) . . . 161

1897

Brevets français 258051, Cie Parisienne . . . 48
» allemand F.9037, Société de Thann . . . 121
» » 91202, Badische (ac. phtalique) . . . 143
» français 259766, » » . . . 152
» allemand 91503, Meister, Lucius et B. . . . 143
» » 92084, » » . . . 146

1898

Indigo synthétique, nouveaux procédés. Revue des progrès réalisés en 1896-1897 dans l'industrie des colorants . . . 481
Brevets allemand 92794, Reiszert . . . 3
» » 94629, Badische . . . 58
» » 97593, » . . . 206
» français 267629, » . . . 145
» » 273423, Cie Parisienne . . . 198
» » 276199, Farbenfabriken . . . 215
» anglais 19946 de 1896 . . . 70
» » 18221 de 1896 . . . 181
» » 2556 de 1897 . . . 272

1899

Description du procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique de la Badische Anilin und Sodafabrik . . . 649
Brevets français 275927, Cie Parisienne (ac. sulfurique anhydre) . . . 13 et 119
» » 280647, Badische (» ») . . . 133
» » 280648, » (» ») . . . 133
» » 277433, Cie Parisienne (ac. indoxylcarbonique) . . . 16
» » 280142, Act. Ges. de Berlin . . . 83
» » 280041, Société Baeyer et Cie . . . 28
» » 278376, Badische . . . 45
» » 283100, » (ac. isatinique) . . . 110
» » 284075, Badische . . . 159
» » 277433, Cie Parisienne . . . 158
» » 285008, » . . . 161
» anglais 6211, (1898) Société Bayer et Cie . . . 166
» » 9690, » Meister Lucius et B. . . . 168
» allemand 101190, » Elbers . . . 79
» » 101222, » Société chimique des Usines du Rhône . . . 77
» » 109968, » Meister Lucius et B . . . 77
» américain 687264, » Société Bayer et Cie . . . 174
» » (sans numéro) (1898) Knietsch et Seidel (rouge d'indigo) . . . 175

1900

Koppeschaar.— Dosage de l'indigotine et du rouge d'indigo dans l'indigo naturel ou synthétique.				48
Indigo artificiel et droits sur l'o-nitrotoluène en France				261
Voir également : *Mcreure scientifique*. Indigo naturel et artificiel				24
Brevets français	284324,		Kalle et Cie	29
» »	287894,		Cie Parisienne	39
» »	289621,		Kolbe	95
» »	290207,		Cie Parisienne	96
» »	289955,		Farbenfabriken	78
» »	290482,		Badische	97
» »	290711,		Farbenfabriken	97
» »	291359,		R. Geigy	99
» »	291416,		» (synthèse de Sandmeyer)	100
» »	Certificat d'addition au précédent			100
» »	280041,		Farbenfabriken	100
» »	291767,		Von Heyden	193
» »	291881,		Farbenfabriken	194
» »	292468,		Badische	222
» »	294183,		»	247
» »	addition au précédent, Badische			249
» »	au 291359, R. Geigy			251
» »	au 291416,		»	255
» anglais	16201	(de 1898).	Farbenfabriken	46
» »	21157	»	Badische	54
» »	22459	»	»	57
» »	25624	»	Société chimique des Usines du Rhône	105
» »	26625	»	» » » »	105
» »	1034	(de 1899).	Farbwerke.	104
» »	7779	»	Kalle et Cie	170
» »	12762	»	Farbwerke.	255
» »	3730	(de 1900).	Von Heyden	255
» allemand	105102	»	Badische	82
» »	105569	»	»	85
» »	105495	»	Farbwerke.	86
» »	105566	»	Kern et Sandoz	87
» »	105630	»	Kalle et Cie	87
» »	107722	»	Société chimique des Usines du Rhône	149
» »	107719	»	Badische	149
» »	108722	»	Kalle et Cie	157
» »	109417	»	Cassella et Cie	228
» »	109800	»	Kalle et Cie	233
» »	110577	»	Erdmann	232
» »	112400	»	A. von Janson	243
» américain	643502	»	Badische	197
» »	644326	»	»	199
» »	647263	»	Farbenfabriken	199
» »	644331	»	Badische (ac. phtalique)	201
» »	647279	»	R. Geigy (Sandmeyer)	201
» »	647280	»	» »	201
» »	647281	»	» »	201

1901

Brevets français	295814	(de 1901).	Badische	3
» »	295815	»	»	3
» »	296135	»	R. Geigy	4
» »	296036	»	Badische	4
» »	296725	»	»	5
» américain	650332	»	Mandt et Holdmann.	10
» »	651453	»	Badische	12

En résumé, le *Moniteur scientifique* a publié depuis 1878 jusqu'à ce jour : 36 articles de fond et rendu compte de 129 brevets (58 allemands, 46 français, 14 anglais, 11 américains) sur la synthèse de l'indigo, sans compter de nombreuses études sur l'indigo naturel, culture, récolte, statistique, méthodes d'essai. etc.

On voit que notre journal n'a rien négligé pour tenir ses lecteurs au courant et leur permettre de suivre pas à pas, depuis l'origine, les efforts de la science et de l'industrie qui ont abouti à ce magnifique résultat, le plus grandiose qu'ait enregistré jusqu'ici la chimie synthétique : la fabrication industrielle de l'indigo.

HISTORIQUE DE LA FABRICATION DE L'INDIGO ARTIFICIEL

Par **M. H. Brunck**

Directeur de la *Badische Anilin und Sodafabrik*

Le bureau de la Société chimique allemande m'a invité à prendre la parole au sujet de la fabrication de l'indigo. En déférant à cette invitation, je crains, après le brillant exposé du précédent orateur, de mettre trop à l'épreuve votre patience et votre attention.

Vous avez entendu combien de peine et de travail intellectuel la science a dû dépenser pour arriver à connaître la nature chimique de la plus belle et de la plus précieuse des matières colorantes naturelles, et quels efforts elle a déployés en vue de créer ses méthodes pour la préparation synthétique de l'indigo en partant des produits contenus dans le goudron de houille. Permettez-moi de vous donner un aperçu du travail fourni par l'*industrie* en vue de l'utilisation pratique des résultats acquis dans le domaine de la science pure.

L'industrie des matières colorantes artificielles doit son existence aux recherches purement scientifiques, et son développement reste intimement lié aux progrès réalisés par la science.

La chimie des matières colorantes artificielles a toujours été cultivée dans les laboratoires des universités et des écoles supérieures, et l'industrie qui a reçu avec enthousiasme les premiers dons de la science, s'est attachée à suivre avec un intérêt soutenu les travaux de nos grands savants dans l'espoir de cueillir de beaux fruits dans la riche moisson des travaux scientifiques.

Avec admiration et reconnaissance respectueuse nous nous souvenons des maîtres inoubliables, Kekulé et A.-W. Hofmann, dont les découvertes de génie ont créé les fondements de notre industrie. En jetant un coup d'œil rétrospectif sur les progrès techniques réalisés jusqu'à présent, nous nous rappelons avec reconnaissance les découvertes fructueuses de Graebe et Liebermann, et de Peter Griess, les beaux travaux d'Emile et d'Otto Fischer, de O.-N. Witt, et nombre d'autres travaux scientifiques qui ont donné tant d'impulsion à notre industrie. Mais avant tout l'industrie a subi la puissante influence de A. de Baeyer auquel la fabrication des matières colorantes artificielles doit en grande partie ses importants succès, et qui nous a tracé aujourd'hui le tableau d'une belle création scientifique appelée à fournir à l'industrie un de ses plus beaux triomphes.

Mais la jeune industrie ne se contente plus des dons qui lui viennent des centres scientifiques. Des savants distingués se sont entièrement mis à sa disposition. Des hommes comme Caro, Glaser, Martius et, plus tard, Laubenheimer, Duisberg, Bernthsen et tant d'autres ont transporté dans le domaine de la pratique l'esprit des recherches scientifiques. A la tête d'un personnel de collaborateurs et d'élèves, ils ont créé des laboratoires qui servaient l'industrie en cultivant la science. Dorénavant, l'industrie ne se bornera plus à *recevoir*, elle sera aussi en état de *donner*, elle fera des recherches et enrichira la science.

Les travaux institués dans les fabriques de matières colorantes ont pour but l'obtention de résultats techniquement utilisables. Ils cherchent bien à élucider la marche de telle réaction ou à déterminer la nature de tels produits intermédiaires qui y prennent naissance ; ils s'efforcent aussi de trouver de nouvelles réactions qui ouvrent de nouveaux champs de recherches, et par là, ces travaux de laboratoire rentrent dans la catégorie de ceux qui sont voués exclusivement à la science pure. Mais ils doivent aller plus loin que ceux-ci. Ils ne peuvent pas se borner à constater un fait, un rapport ou une loi, à trouver et à étudier un nouveau corps. Les *méthodes* ne suffisent pas à l'industrie, il lui faut des *procédés* et des procédés susceptibles d'être réalisés pratiquement. Elle a à tenir compte d'un facteur qui n'existe pas pour la science pure : c'est le prix de revient du produit à obtenir.

La nécessité de perfectionner un procédé en vue de le rendre pratique non seulement élargit les problèmes de la technique en comparaison de ceux dont s'occupe la science pure, mais les rend encore beaucoup plus difficiles à résoudre. Lorsque les résultats obtenus dans un travail ne répondent pas aux exigences de l'industrie, ils doivent forcément, malgré leur valeur scientifique éventuelle, être mis de côté, et les rapports dans lesquels ils sont consignés sont la plupart du temps enfouis dans les archives de la fabrique où ils reposent souvent sans aucune chance d'être connus du monde scientifique. Il n'y a que les travaux dont les résultats ont une valeur *pratique* reconnue et sont susceptibles d'être brevetés efficacement, qui sont livrés à la publicité.

Il en résulte que les brevets constituent de nos jours à peu près la seule source qui permette de se faire une idée des résultats fournis par les recherches chimiques instituées dans un but

pratique ; ils forment une vaste littérature qui renferme une foule de matériaux précieux pour la science. Malheureusement, les brevets doivent nécessairement se borner à décrire succinctement les résultats d'un travail ou un procédé tout prêt, mais, à l'inverse des publications purement scientifiques, ils ne disent souvent pas quelle somme de travail il a fallu fournir, quelle expérience il a fallu acquérir sur le long chemin qui conduisait au but, combien de pistes suivies ont dû être abandonnées, dans combien de voies détournées il a fallu s'engager pour atteindre un but apparemment proche, — tout cela reste la plupart du temps inconnu.

Montrer sur un exemple — celui de l'indigo — le *devenir*, l'histoire du développement d'une fabrication, telle est la tâche qui m'incombe aujourd'hui.

En 1868 fut réalisée la première synthèse totale d'une autre matière colorante végétale. Graebe et Liebermann montrèrent le chemin qui conduisait de l'anthracène à l'alizarine et l'industrie s'empressa de s'y engager. Un magnifique succès couronna cette entreprise. L'industrie des matières colorantes artificielles remporta une victoire qui lui donna le courage de diriger ses efforts vers un but encore plus difficile — la conquête de la plus ancienne et de la plus importante des matières colorantes végétales, l'*indigo*.

La formation de l'indigo en partant de l'orthonitroacétophénone, formation observée par Emmerling et Engler et mentionnée par le précédent orateur, n'offrait aucune prise à l'industrie. Mais, après sa synthèse de l'indigo réalisée en partant de l'isatine et complétée ensuite par la synthèse de cette dernière substance, Ad. Baeyer trouva, en 1880, sa belle synthèse de l'indigo en partant de l'acide orthonitrophénylpropiolique. Le problème de la fabrication de l'indigo se posa dès lors sous une forme concrète devant l'industrie.

L'acide orthonitrophénylpropiolique était un dérivé de l'acide cinnamique. Cet acide pouvait être préparé — par la réaction de Perkin — en partant de l'aldéhyde benzoïque lequel, était un produit très employé dans l'industrie des matières colorantes artificielles et pouvait facilement être préparé en partant du toluène.

La *Badische Anilin und Soda Fabrik* et les *Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning à Höchst-sur-M.*, acquirent les brevets Baeyer et commencèrent, de concert avec l'inventeur, des recherches dans le but d'adapter le procédé aux besoins de l'industrie, recherches qui devaient durer près de vingt ans.

Le travail fut entrepris avec enthousiasme, les phases de chaque synthèse furent étudiées systématiquement. Les brevets pris ultérieurement, et qui sont nombreux, ne donnent cependant qu'une faible idée de la circonspection et de l'esprit de suite apportés à ce travail. L'Allemagne seule compte aujourd'hui 152 brevets ayant trait à la fabrication de l'indigo.

On réussit tout d'abord à substituer à la méthode Perkin, pour préparer l'acide cinnamique, celle basée sur l'emploi du chlorure de benzyle et de l'acétate de soude. D'une préparation de laboratoire très coûteuse, l'acide cinnamique devint ainsi un produit industriel d'un prix peu élevé. Mais, au début, l'acide orthonitrocinnamique en fut d'autant plus coûteux. Lors de la nitration de l'acide cinnamique par les méthodes usuelles, une petite partie seulement de l'acide est transformée en dérivé *orthonitré*, tandis que la majeure partie est convertie en dérivé *paranitré* qui n'a aucune valeur pour la fabrication de l'indigo.

Ce résultat défavorable devait être modifié et, en effet, on arriva, en employant l'éther cinnamique à la place de l'acide libre, à effectuer la nitration de telle façon que 70 % de l'acide fussent transformés en dérivé orthonitré.

La bromuration ultérieure de l'acide orthonitrocinnamique, de même que la transformation de l'acide bibromé en acide orthonitrophénylpropiolique offraient encore diverses difficultés au point de vue technique. Mais les travaux conduits avec ardeur et énergie aboutirent à un résultat qui permit, dès le printemps de 1881, de fabriquer l'acide orthonitrophénylpropiolique d'une manière continue.

Le procédé ne pouvait cependant pas encore servir à la fabrication directe de l'indigo, car, malgré les rendements satisfaisants et la bonne marche de l'opération, le prix de revient du produit synthétique dépassait le prix du produit naturel. On chercha cependant à utiliser l'acide propiolique dans une autre voie.

A cette époque, l'impression à l'indigo était le secret de quelques fabriques seulement et constituait une opération qui demandait une grande expérience. Cet état de choses suggéra l'idée d'effectuer la transformation de l'acide propiolique en indigo sur la fibre même, ce qui fut réalisé avec succès après que Caro eut trouvé dans le xanthogénate de soude le moyen de réduction approprié.

L'acide propiolique trouva un emploi dans l'impression sur coton, notamment dans la fabrication d'articles aux dessins fins qui ne pouvaient être obtenus que diffilement au moyen des procédés d'impression à l'indigo alors en usage. Mais ce succès fut malheureusement plutôt théorique que pratique : l'acide propiolique n'obtint pas ses droits de cité dans les fabriques.

Si, comme vous voyez, le résultat du travail qui coûta tant de peine ne répondit pas aux espérances conçues au début des recherches, il ne put arrêter l'activité ni ébranler la confiance

qui, dans l'expérience acquise jusqu'alors, voyait une fondation sur laquelle de nouvelles constructions pouvaient être érigées.

L'année 1882 amena la synthèse de l'indigo réalisée par Baeyer et Drewsen en partant de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque et de l'acétone.

Ce procédé, qui devint également la propriété des *Farbewerke* de Höchst et de la *Badische Soda-und Anilin-Fabrik* fut à son tour soumis à une étude technique approfondie. La synthèse de l'indigo était dans ce cas plus facile qu'en partant de l'acide cinnamique ; mais la préparation rationnelle de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque offrait des difficultés apparemment insurmontables.

Par la nitration directe de l'aldéhyde benzoïque on ne put obtenir, malgré les modifications les plus variées du procédé, que de petites quantités, d'aldéhyde orthonitrobenzoïque à côté de grandes quantités du dérivé métanitré qui n'avait aucune valeur pour la fabrication de l'indigo. On songea alors à utiliser, pour la préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque, l'orthonitrobenzyle chloré, un corps qui se formait, toujours en quantité restreinte par rapport au dérivé méta, en nitrant le chlorure de benzyle. Mais tous les efforts tentés en vue d'améliorer les rendements échouèrent.

Il y avait encore la possibilité de transformer l'orthonitrotoluène par chloruration et oxydation ultérieure en aldéhyde orthonitrobenzoïque. Les expériences furent poursuivies pendant des années ; mais les difficultés qu'offraient la complète chloruration de l'orthonitrotoluène et la transformation ultérieure du produit chloré ne purent être surmontées. En 1886, lorsque fut trouvé à la *Badische Anilin-und-Soda-Fabrik* le procédé d'oxydation *directe* des benzènes méthylés en aldéhydes sans transformation préalable en dérivés chlorés, procédé breveté aussi par la *Société des Usines du Rhône* anct. Gillard, Monnet et Cartier, on conçut un nouvel espoir et chercha à arriver par cette voie à l'aldéhyde orthonitrobenzoïque en oxydant l'orthonitrotoluène. Mais ces expériences furent très peu satisfaisantes et semblèrent n'offrir aucun intérêt au point de vue pratique. L'espoir de fonder sur la synthèse de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque la fabrication de l'indigo devint ainsi de plus en plus faible. Le prix de revient de l'indigo artificiel était déterminé non seulement par le prix du toluène, qui n'existait qu'en quantités assez restreintes, mais encore par la possibilité d'utiliser les produits paranitrés accessoires.

Gilliard

De même que le procédé basé sur l'emploi de l'acide propiolique, la synthèse de l'indigo en partant de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque put être utilisée partiellement, en 1893, par la fabrique Kalle et Cie, qui réussit à tirer parti, pour l'impression sur coton, du produit de condensation intermédiaire — la cétone orthonitrophényllactique — sous forme de son dérivé bisulfitique aisément soluble. Le « sel d'indigo » lancé dans le commerce par Kalle et Cie est employé en impression sur coton et surpasse l'acide propiolique par son mode d'emploi très facile.

Il paraissait presque que le problème de la fabrication industrielle de l'indigo dût, après cela, être abandonné. Plusieurs années s'écoulèrent sans qu'il fût publié une seule observation ou un fait concernant cette question. Ce n'est qu'en 1896, quand nous fûmes déjà sur le point d'arriver à la réalisation de la synthèse industrielle de l'indigo, qu'on apprit par des brevets publiés que le terrain apparemment abandonné était plus cultivé que jamais. Les *Farbwerke de Höchst* arrivèrent à un procédé industriel pour la transformation de l'orthonitrotoluène en aldéhyde orthonitrobenzoïque. Le procédé consistait à traiter par l'aniline ou l'acide sulfanilique le mélange de produits chlorés obtenus par la chloruration de l'orthonitrotoluène, ce qui avait pour résultat de transformer l'orthonitrobenzyle chloré en orthonitrobenzylaniline ou l'acide sulfoné correspondant facile à isoler. Le produit ainsi obtenu se transforme par oxydation en dérivé benzylidénique qui, sous l'action des acides, se dédouble en aldéhyde orthonitrobenzoïque et aniline ou acide sulfanilique.

En même temps, la méthode de préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par l'oxydation directe de l'orthonitrotoluène fut perfectionnée par la *Société des Usines du Rhône* et par la *Badische Anilin-und Soda-Fabrik*. Elle fournit aujourd'hui de meilleurs résultats. Étant donné la possibilité de fabriquer industriellement l'aldéhyde orthonitrobenzoïque, les conditions de la fabrication de l'indigo en partant de ce produit se présentent sous un aspect favorable, en ce sens que, en raison de l'accroissement considérable de la consommation du paranitrotoluène, il y a, depuis quelque temps, surproduction d'orthonitrotoluène qui s'obtient comme produit accessoire. Mais la quantité d'indigo à fabriquer avec ce produit devait se maintenir dans des limites très étroites, et ne pouvait faire face qu'à une faible partie de la consommation générale.

En admettant que la fabrication de l'indigo fût à même de négliger l'utilisation de l'orthonitrotoluène obtenu comme sans produit, la puissance d'expansion resterait quand même limitée, tant que la matière première, le toluène, ne peut être obtenue qu'en quantités restreintes.

Sous

Pour rendre plus clair ce que je viens de dire, permettez-moi de vous sommettre quelques chiffres.

La production de benzène et de toluène, hydrocarbures consommés pour la plupart par l'industrie des matières colorantes artificielles et de leurs produits intermédiaires, s'élève à 25 ou 30 000 tonnes par an. Le rapport quantitatif entre les deux hydrocarbures est tel que, pour

4 parties de benzène, il y a environ 1 partie de toluène. On n'a donc que 5 à 6 000 tonnes de toluène disponibles par an, quantité à peu près suffisante pour faire face aux besoins actuels de l'industrie. Le prix du toluène est aujourd'hui considérablement plus élevé que celui du benzène, et il montera toujours avec l'augmentation de la demande tant que la production du toluène sera limitée par celle du benzène.

Comme le toluène qui se trouve aujourd'hui sur le marché n'est pas disponible pour la fabrication de l'indigo, celle-ci serait réduite à provoquer une nouvelle production de cet hydrocarbure et à créer un débouché au benzène qui s'obtient en même temps en proportion quadruple.

La synthèse de l'indigo réalisée par les procédés techniques les plus perfectionnés exige environ 4 kilogrammes de toluène pour 1 kilogramme d'indigo. La production annuelle de toluène suffirait tout au plus à fabriquer le *quart* de la consommation totale d'indigo, qui s'élève à près de 5 millions de kilogrammes (à 100 $^0/_0$) par an. En d'autres termes, il faudrait quadrupler la production annuelle d'hydrocarbures de la houille pour arriver à remplacer l'indigo végétal.

Cet état des choses nous laissait, déjà depuis longtemps, peu d'espoir de voir les synthèses d'indigo, que je viens d'examiner, conduire à la substitution de l'indigo artificiel au produit naturel. Aussi nos efforts devaient-ils tendre vers une synthèse qui eût pour point de départ une matière première facile à obtenir *en quantité suffisante.*

En 1890, le monde chimique apprit avec étonnement par une publication de Hermann, qu'il était possible d'arriver à l'indigo, en faisant fondre le phénylglycocolle avec la potasse caustique.

Le problème de la fabrication industrielle de l'indigo entra ainsi dans une nouvelle phase. De nouvelles voies s'ouvrirent, qui pouvaient conduire au succès final. La nouvelle synthèse remplissait la condition essentielle de toute fabrication en grand, ayant pour matières premières des produits peu coûteux et faciles à obtenir : aniline, acide acétique, chlore et alcalis.

Cette découverte fut également acquise à la *Badische Anilin-und Soda-Fabrik* et aux *Farbwerke de Höchst* qui se mirent en devoir d'étudier la méthode au point de vue technique, au début avec la collaboration de l'inventeur, qui malheureusement mourut en 1894 et ne put voir l'achèvement de la nouvelle synthèse.

Si la synthèse de Hermann remplissait la première condition d'une fabrication industrielle — l'accessibilité de la matière première — elle laissait à désirer au point de vue du rendement en matière colorante. De nombreuses expériences purent améliorer un peu le rendement, mais pas assez pour rendre la fabrication rémunératrice.

Les essais faits en vue d'améliorer la marche de l'opération par la substitution d'autres agents de condensation à la potasse caustique nous conduisirent, de même que plus tard la fabrique Friedr. Bayer à Elberfeld, à l'observation que, soumis à l'action de l'acide sulfurique fumant, le phénylglycocolle fournissait un acide sulfoindigotique. Mais celui-ci ne possède pas les bonnes propriétés tinctoriales de l'acide obtenu par la sulfonation de l'indigo ; ce procédé dut donc à son tour être abandonné. Les espérances provoquées par la synthèse de l'indigo en partant du phénylglycocolle ne se réalisèrent pas.

Les autres glycines — tolylglycine, xylylglycine, etc. — se comportent au point de vue de la synthèse de l'indigo comme la phénylglycine. Les glycines des naphtylamines ne fournissent point d'indigo ou en fournissent tellement peu qu'elles ne sauraient entrer en ligne de compte. Au surplus, les dérivés ainsi obtenus furent trouvés inférieurs au point de vue de la beauté de la nuance à l'indigo lui-même et ne purent contenter les teinturiers.

Hermann avait cependant aussi trouvé que le glycocolle de l'acide anthranilique, l'acide phénylglycocollorthocarbonique, pouvait aussi conduire à l'indigo. La marche de la formation de l'indigo était dans ce cas beaucoup plus satisfaisante, et les expériences instituées montrèrent du coup que ce procédé était susceptible d'être perfectionné. Mais la réalisation technique de cette synthèse, dont la matière première était moins accessible que le phénylglycocolle rencontra des difficultés extraordinaires, qui parfois paraissaient insurmontables, et qui ne purent être supprimées que grâce aux efforts des hommes qui joignaient à des connaissances chimiques fondamentales une grande expérience industrielle, qui étaient habitués à poursuivre avec clairvoyance et persévérance et à mener à bonne fin la solution de grands problèmes industriels aussi bien dans le domaine de la chimie inorganique que dans celui de la chimie organique. Heureusement pour nous, nous avions à nos côtés des hommes de cette envergure, et, après sept ans de travail, nous réussîmes à résoudre le problème. Ceci m'amène à parler du développement de la fabrication de l'indigo qui est conduite aujourd'hui par la *Badische Anilin-und Soda-Fabrik.*

L'acide phénylglycocollorthocarbonique s'obtient par l'action de l'acide monochloracétique sur l'acide anthranilique. Pour préparer celui-ci, on était, au début, obligé de partir de l'orthonitrotoluène. On pouvait soit oxyder l'orthonitrotoluène en acide nitrobenzoïque et réduire celui-ci, soit inversement oxyder le produit de réduction de l'orthonitrotoluène, l'orthotoluidine, en acide anthranilique, en passant, par exemple, par le dérivé acétylé. Cette voie recélait les mêmes écueils que la fabrication de l'indigo en partant de l'aldéhyde ortronitrobenzoïque. Mais ils ne firent pas échouer l'entreprise : un procédé trouvé en 1890 par Hoogewerf et van Dorp offrait le moyen d'arriver à l'acide anthranilique par l'acide *phtalique.*

Heumann et non Hermann

Ce fut Hofmann qui, par ses recherches de génie relatives à l'action particulière du brome en solution alcaline sur les acides, montra le chemin aux chimistes qui viennent d'être nommés. Ceux-ci réussirent à transformer l'imide de l'acide phtalique en acide anthranilique, au moyen de brome en solution alcaline.

Avec l'acide phtalique comme point de départ de la préparation de l'acide anthranilique, ce fut la *naphtaline* qui devint la matière première de la synthèse de l'indigo. Du coup, la fabrication *en grand* de l'indigo se trouva placée sur un terrain solide. A partir de cette époque, j'eus la ferme conviction que la voie sur laquelle nous nous engagions devait nous mener au but poursuivi, qui était la substitution de l'indigo synthétique à l'indigo naturel.

La naphtaline offre en effet à la fabrication de l'indigo une matière première que l'on peut avoir en quantités presque illimitées. Le goudron de houille qui sert à la fabrication des hydrocarbures, et qui constitue à peu près les deux tiers de la production totale du goudron de houille, renferme, d'après mes évaluations basées sur des renseignements sûrs, 40 à 50 000 tonnes de naphtaline, dont on n'isole aujourd'hui, pour faire face aux besoins du commerce, que 15 000 tonnes environ par an. Il reste donc 28 000 tonnes par an qui, faute d'emploi, sont transformées en noir de fumée ou restent dissoutes dans les huiles minérales lourdes, mais qui peuvent être isolées de la même manière et avec les mêmes frais que les 15 000 autres tonnes.

Cette quantité de naphtaline disponible est plus que suffisante pour fabriquer l'indigo consommé dans le monde entier. Les données étaient donc favorables à la solution du grand problème ; il s'agissait alors d'apporter au travail toute la force et l'énergie, d'employer tous les moyens qu'offrait la technique moderne, de faire état de toute l'expérience acquise au cours de longues années de fabrication sur une grande échelle, de n'épargner ni peine ni dépenses pour mettre au service de l'entreprise tout ce qui pouvait contribuer à sa réussite.

Il y avait encore, en effet, un grand travail à fournir. L'étude systématique des phases isolées du procédé occupa nos meilleures forces pendant des années entières.

Nous étions bien en possession du meilleur procédé de cette époque pour la fabrication de l'acide phtalique, procédé qui consistait à oxyder la naphtaline par l'acide chromique et qui avait été créé et exploité par nous depuis vingt ans. Mais, comme le prix de revient de l'acide phtalique ainsi fabriqué était encore trop élevé et que, après vingt ans d'expérience, le procédé ne paraissait plus susceptible d'être perfectionné, il fallut trouver le moyen d'oxyder la naphtaline à meilleur compte.

Notre chimiste, E. Sapper, réussit à trouver un procédé entièrement nouveau pour la préparation de l'acide phtalique, procédé qui consistait à chauffer la naphtaline avec l'acide sulfurique concentré. Des expériences très étendues furent instituées en vue de rendre ce procédé pratique. On essaya d'ajouter à l'acide sulfurique différentes substances, et on découvrit ainsi que l'addition de mercure portait le rendement en acide phtalique à une hauteur satisfaisante. Il est vrai que le hasard — la corrosion d'une douille contenant du mercure — ne fut pas étranger à cette découverte ; mais, sans l'intervention de ce hasard, le but aurait certainement aussi été atteint.

Le succès fut complet dans le travail sur une petite échelle. Mais la réalisation du procédé pour la fabrication en grand exigea encore beaucoup d'efforts, de temps et de patience. La question des appareils nécessita surtout un grand nombre d'expériences coûteuses.

Le point essentiel du procédé, c'était la nécessité d'employer de très grandes quantités d'acide sulfurique concentré, dont la régénération poussée aussi loin que possible était une des conditions de la réussite. S'il avait fallu opérer la régénération de l'acide sulfurique dans des chambres de plomb, le nouveau procédé n'aurait offert aucun avantage sur celui basé sur l'emploi de l'acide chromique. Mais ici, nous pûmes tirer profit de notre procédé de fabrication de l'acide sulfurique élaboré par R. Knietsch. Le procédé dit de contact, rendu utilisable pour la fabrication de l'acide sulfurique *fumant* par les travaux de Cl. Winkler (1875), fut à tel point perfectionné dans notre fabrique, que l'obtention de l'anhydride sulfurique par l'union directe des gaz des fours à pyrites avec l'oxygène atmosphérique devint plus avantageux que la fabrication dans des chambres de plomb.

La fabrication de l'acide phtalique se trouva donc ainsi intimement liée au nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique, car celui-ci permettait de transformer directement et à peu de frais en acide sulfurique concentré l'acide sulfureux résultant de l'oxydation de la naphtaline. Vous vous rendrez compte du rôle que la fabrication de l'acide sulfurique joue dans notre procédé, lorsque je vous dirai que 35 à 40 000 tonnes d'acide sulfureux s'obtiennent annuellement comme sous-produit dans notre fabrication de l'acide phtalique. Cette quantité d'acide sulfureux doit être retransformée en acide sulfurique, ce qui exige à peu près la même installation que la transformation d'une quantité égale de pyrite

Ce fut ainsi que nous fîmes de notre procédé un cycle d'opérations fermé. L'oxygène de l'air peut être introduit dans la napthaline à bon compte, et notre nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique devint une des bases de la fabrication de l'indigo. Ceci, messieurs, est une base solide.

En même temps que furent exécutés ces travaux, qui durèrent de 1891 à 1897, on travailla au perfectionnement de la fabrication des autres corps nécessaires pour la synthèse de l'indigo.

Comme la production de la quantité nécessaire d'acide chloracétique, de même que l'oxydation du phtalimide en acide anthranilique, exigent de grandes quantités de chlore, nous eûmes à nous procurer une source peu coûteuse de cet oxydant. Déjà en l'état actuel de la fabrication de l'indigo, il nous faut chlorer près de 2 millions de kilogrammes d'acide acétique glacial par an, soit la quantité d'acide acétique extraite de plus de 100 000 mètres cubes de bois. Ni le procédé Weldon, ni le procédé Deacon ne pouvaient y suffire : celui-là parce que le prix de revient du chlore qu'il fournissait était trop élevé, celui-ci parce qu'il donnait un gaz trop dilué.

Vers cette époque, on s'occupait beaucoup de la fabrication électrolytique du chlore et des chlorates alcalins. On connaissait déjà nombre de procédés électrolytiques par leurs noms, sinon par leur valeur intrinsèque, et il s'agissait pour nous de choisir, parmi les procédés en présence, celui qui était le mieux approprié à la fabrication de l'indigo. Le coût élevé de ces sortes d'installations commandait surtout une grande circonspection dans le choix du procédé.

Ayant acquis la méthode élaborée par la fabrique *Elektron* à Griesheim s/M., nous croyons être en possession du meilleur procédé moderne. Seule la pureté du chlore fabriqué par ce procédé laissait encore à désirer. Mais, dans notre *procédé de liquéfaction du chlore*, nous trouvâmes un excellent moyen de pousser la purification du chlore aussi loin que nous pouvions le désirer,

La fabrication de l'acide chloracétique ne fut pas sans offrir quelque difficulté. Mais cette fabrication, très compliquée au début, put être transformée en une opération relativement simple.

La fabrication du phtalimide, de l'acide anthranilique et de l'acide phénylglycinorthocarbonique lui-même — la substance-mère de l'indigo — fut plus circonstanciée qu'on ne l'avait prévu. Des séries entières d'expériences systématiques durent être instituées pour déterminer les conditions favorables au maximum de rendement en acide pur.

L'une des opérations les plus difficiles fut la fusion sur une grande échelle, c'est-à-dire la ransformation de l'acide phénylglycocollorthocarbonique par fusion avec un alcali en leucodérivé fournissant de l'indigo sous l'action de l'oxygène de l'air.

Les expériences auxquelles prirent part R. Knietsch, le distingué directeur de la branche tindigo de notre fabrique, et P. Seidel durent être poursuivies pendant des années ; de nouveaux appareils durent être inventés jusqu'à ce que le procédé devint mûr pour le travail continu.

Notons en passant que les recherches instituées en vue de déterminer les conditions les plus favorables à la marche satisfaisante de la réaction conduisirent à la préparation de l'acide indoxylique libre, qui, sous le nom « d'indophore » est employé en impression, de même que l'acide propiolique et le « sel d'indigo », pour l'obtention de l'indigo sur la fibre de coton.

L'indigo qui se dépose de la solution aqueuse du produit de fusion sous l'action de l'oxygène de l'air est cristallin. Là où un état de division extrême du produit est exigé, comme dans les cuves de fermentation, l'indigo obtenu est traité par l'acide sulfurique, le sulfate obtenu est décomposé par l'eau et transformé ainsi en une poudre extrêmement ténue qui est connue dans le commerce sous le nom d'indigo S.

J'ai cherché à présenter à grands traits l'histoire d'une nouvelle fabrication, et il ne me reste qu'à indiquer quelques facteurs qui sont de nature à faire ressortir l'influence de cette fabrication sur d'autres branches de l'industrie, de même que sur la situation et l'avenir du produit naturel.

Les avantages que l'indigo synthétique possède sur le produit naturel ont déjà été si souvent discutés, que je n'insisterai pas beaucoup sur ce point. L'uniformité, la teneur toujours égale en indigo pur du produit fabriqué, l'absence totale de toute impureté, la facilité avec laquelle il peut être réduit à un état de division extrême, ce qui le rend d'un emploi très commode pour le teinturier, sont autant d'avantages qu'offre le produit synthétique sur l'indigo végétal. Ils satisfont le teinturier qui, sous la dépendance du commerçant et faute de méthode d'analyse exacte, devait acheter sa marchandise non pas d'après sa valeur intrinsèque, mais d'après des signes extérieurs très souvent fallacieux, tandis que, aujourd'hui, il a la certitude d'avoir un produit d'une qualité et d'une uniformité irréprochables.

Malgré ces avantages, l'introduction de l'indigo synthétique eut à lutter, au début, avec bien des difficultés. Les intéressés ne manquèrent pas de chercher à jeter du discrédit sur sa qualité. On alla, par exemple, jusqu'à affirmer que les impuretés contenues dans l'indigo végétal, et qui faisaient défaut dans le produit synthétique, étaient nécessaires pour la teinture. On prétendit d'autre part que l'indigo que nous livrions n'était autre que de l'indigo végétal raffiné.

Ce qui rendait particulièrement difficile l'introduction de l'indigo synthétique dans la pratique, c'était le fait que la notion de l' « individu chimique » est, la plupart du temps, lettre morte pour les profanes. On ne conçoit pas que deux corps d'origine différente, comme l'indigo synthétique et l'indigo végétal, puissent être *identiques*. On considérait l'indigo synthétique comme un *succédané* de l'autre, et on affectait de le ranger parmi les matières colorantes dérivées de l'aniline et teignant en bleu. Mais ces manquements à la bonne foi et ces erreurs ne purent résister longtemps au fait.

L'indigo synthétique fournit, en raison de sa très grande pureté, des nuances *plus pures* que l'indigo naturel. Chose remarquable, ce fait même suscita, dans quelques cas isolés, il est vrai, des difficultés à l'indigo synthétique. C'est ainsi, par exemple, que les autorités militaires allemandes trouvèrent à redire contre le fait que le drap militaire, teint par notre indigo, présentait une nuance plus vive que le drap-type, teint par l'indigo végétal.

En raison de son cuvage facile et de son uniformité, la teinture par l'indigo synthétique est devenue une opération aussi *facile* et *simple* que la teinture par n'importe quelle autre matière colorante actuelle, tandis que jadis elle exigeait une expérience acquise par de longues années de pratique. L'art de teindre par l'indigo naturel, qui était souvent le patrimoine de générations entières, a perdu de sa valeur, ce qui a fait accueillir de très mauvaise grâce l'indigo synthétique par des teinturiers qui se prévalaient particulièrement de leur adresse.

Après avoir réussi, en 1897, à réduire le prix de revient de l'indigo synthétique à un taux qui pouvait concourir avec les prix les plus bas qui aient jamais été réalisés par l'indigo végétal, nous nous décidâmes à faire d'abord une installation qui pût fournir une quantité d'indigo égale à celle qui est consommée annuellement en Allemagne, Des mesures furent prises pour pouvoir, le cas échéant, élargir la production à volonté.

Comme nous ne savions pas jusqu'où iraient les planteurs d'indigo dans la réduction du prix de leur produit, et que, d'autre part, il n'était pas impossible qu'un procédé plus avantageux que le nôtre surgît pour la fabrication de l'indigo, notre entreprise, qui exigeait une mise de fonds extrêmement importante — l'installation de Ludwigshafen a déjà coûté près de 18 millions de marks (22 500 000 francs) — n'était pas sans présenter de grands risques. Mais, jusqu'à présent, les résultats que nous obtenons sont satisfaisants, et nous espérons soutenir victorieusement la lutte qui sera longue et difficile.

On évaluait jadis la production annuelle de l'indigo à 80-100 millions de marks (125 millions de francs). Mais, même aux prix actuels relativement réduits de l'indigo, la production doit varier de 50 à 60 millions de marks.

Si jusqu'à présent nous n'avons réussi à réserver qu'une partie de cette valeur à l'industrie allemande, et à rendre le marché allemand plus indépendant de l'étranger, la fabrication de l'indigo artificiel en quantités équivalentes à celles qui sont consommées actuellement dans le monde entier n'est plus qu'une question de temps.

La quantité d'indigo que nous produisons déjà correspond à celle qui, dans le pays d'origine de l'indigo végétal, est fournie par une culture de 100 000 hectares. La première impression qui pourrait se dégager de la constatation de ce fait, c'est que la fabrication de l'indigo synthétique déchaînera une lourde crise sur les Indes. Mais il n'en sera peut être pas ainsi. Si l'on se rappelle que ce pays est visité périodiquement par la famine, on peut espérer que la suppression de la culture de l'indigo tournera au profit de la population, en rendant disponibles d'immenses superficies pour la culture des céréales ou d'autres végétaux alimentaires. Je n'ai pas la prétention de figurer dans le rôle de donneur de conseils impartiaux, mais j'ose néanmoins exprimer ma conviction que le gouvernement des Indes pourrait bien mériter de ce pays s'il favorisait le processus inévitable de la transformation de la culture en présidant à sa réalisation méthodique et rationnelle.

Telle est l'historique de notre indigo artificiel. Vous avez vu que la nouvelle industrie n'est pas un don inespéré qui nous est tombé du ciel. Pour mener à bonne fin la solution du problème posé, il a fallu mettre en œuvre, pendant de longues années, l'intelligence et le zèle de tout un personnel d'hommes instruits, et cela à une époque où la réussite finale n'était pas du tout certaine. Les conditions premières de la synthèse pratique de l'indigo avaient été fournies par les résultats d'un long travail scientifique. Tous les moyens d'une technique avancée étaient à notre disposition, et, grâce aux connaissances, au zèle, à l'énergie et à l'esprit de devoir qui caractérisent nos chimistes nous avons pu accomplir une œuvre qui, nous l'espérons, marquera un progrès dans la civilisation.

Observations sur la conférence de M. Brunck

Nos lecteurs ont pu prendre connaissance ci-dessus de l'important et intéressant discours prononcé par M. Brunck, directeur de la Badische, à l'occasion de l'inauguration du Hofmannhaus. Ce discours, malgré sa tendance impartiale, fait néanmoins spécialement ressortir les travaux, les efforts et les espérances de la maison dont M. Brunck a la direction.

Comme contrepartie nous croyons utile et instructif de donner, sur deux des points traités dans son discours par M. Brunck, l'opinion de M. Haller, le distingué professeur de la Sorbonne, et

qu'il a exposée dans une remarquable conférence faite par lui à l'Hôtel des Sociétés Savantes le 14 février courant.

Il s'agit de l'avenir de l'indigo naturel en face de l'indigo synthétique, et de la possibilité de produire d'importantes quantités d'indigo par l'orthonitrobenzaldéhyde, procédé différent de celui utilisé par la Badische.

M. Brunck a la ferme assurance que le procédé de sa maison est appelé à remplacer complètement l'indigo naturel ; il donne même aux Hindous et au Gouvernement des Indes de sages conseils « pour la transformation de cultures que rien ne saurait désormais relever (1) », il conseille en particulier la plantation de céréales alimentaires pour prévenir la famine qui règne si souvent dans ce pays.

Voici comment M. Haller envisage cette question.

L'apparition sur le marché de l'indigo synthétique a donné une secousse formidable à l'industrie de l'indigo naturel. Celle-ci, localisée dans les pays chauds, longtemps sans concurrence, avait conservé ses antiques procédés sans songer à aucun perfectionnement. La théorie même de la production de l'indigo ne nous est connue que depuis peu. Nous savons aujourd'hui, surtout par les travaux de M. Bréaudat, que la décomposition de l'indican renfermé dans la plante et la formation de la matière colorante se font grâce à deux ferments solubles, une diastase hydratante et une oxydase. On a basé sur ces travaux des procédés perfectionnés qui permettraient d'augmenter considérablement le rendement en indigo.

M. Bréaudat lui-même s'occupe à faire des essais pratiques au Cambodge, et, dès la fin de la campagne, c'est-à-dire en juillet, les résultats obtenus seront connus.

Il en résulterait donc que l'indigo naturel n'a nullement besoin d'abdiquer : un planteur de la Martinique estime même dès à présent que son produit qui dose 73 °/₀ lui revient à 3 fr. le kilogramme. La culture de l'indigo ne paraît donc point compromise pour le moment.

Il faut se garder de prévoir pour l'indigo ce qui s'est passé pour la garance ; c'est-à-dire une disparition rapide et sans lutte. La garance demandait 2 à 3 années de culture avant de pouvoir en récolter la racine : la main-d'œuvre était coûteuse et les terrains avaient une grande valeur. L'indigofera, au contraire, permet 2 à 3 coupes par campagne, sa culture se fait dans des pays où la valeur des terrains est très faible et la main-d'œuvre peu coûteuse. En outre, alors que le principe colorant de la garance ne pouvait être industriellement isolé, l'indigotine peut facilement être extraite de la plante à l'état pur et sans grands frais.

L'industrie de l'indigo artificiel doit donc compter avec l'indigo naturel, qui demeurera longtemps encore un concurrent sérieux qu'il ne faut pas mépriser.

Le second point traité par M. Haller place sous un jour nouveau la production de l'indigo synthétique dérivant de l'orthonitrobenzaldéhyde considérée jusqu'à ce jour comme théorique.

M. Brunck convient que l'obtention de l'o nitro-benzaldéhyde par oxydation directe de l'o-nitrotoluène a fait de sérieux progrès, mais il calcule que la quantité disponible de toluène, estimée à 5 ou 6 000 tonnes par an, ne permettrait pas de remplacer l'indigo naturel en totalité, tout en constatant que l'o nitro-toluène, qui seul sert à la fabrication de l'indigo, se trouve disponible en grandes quantités, n'ayant pas jusqu'à présent trouvé d'autres emplois rémunérateurs. Donc, même en se basant sur les chiffres de M. Brunck, on peut fabriquer une quantité très respectable d'indigo synthétique, 1 000 tonnes par an au moins. Mais M. Haller va plus loin ; d'après lui, les quantités de toluène disponibles dans un avenir très prochain dépasseront considérablement les chiffres donnés par M. Brunck.

La principale source du toluène n'est plus le goudron des usines à gaz dont la production est relativement petite, mais des fours à coke. Les gaz qui se dégagent par le traitement du charbon dans les fours à coke déposent une faible quantité de goudron, et la presque totalité du benzène et du toluène contenus dans ces gaz ne peut en être extraite qu'en les faisant barboter dans de l'huile lourde. Ce procédé de récupération des sous-produits n'est pas encore installé partout et, de plus, le nombre de fours à coke augmente continuellement, en raison de l'extension constante de la métallurgie et des autres industries se servant du coke comme combustible.

M. Haller estime que le jour où tous les fours actuellement en construction marcheront avec récupération du sous-produit, on disposera de 13 000 tonnes de toluène par an, ce qui suffirait presque à couvrir la consommation totale en indigo pur, qu'il estime à 4 000 tonnes environ.

Ajoutons, ce que M. Haller a oublié de signaler, que ce procédé si élégant, qui en partant du toluène arrive à l'indigo en trois opérations seulement : 1. o-nitrotoluène, 2. o-nitrobenzaldéhyde, 3. indigo, a été trouvé en France, dans les laboratoires de la Société chimique des Usines du Rhône à Lyon.

---

(1) Voir à ce sujet, dans la présente livraison du *Mercure scientifique*, p. 25, l'appréciation de M. Perkin.

DIALYSE DES LESSIVES DE SAVONNERIE (GLYCÉRINES BRUTES)

Par **M. R. Auzenat**

Sous-directeur de la Dynamiterie de Paulilles.

L'élévation croissante du prix des glycérines de saponification, provoquée par l'abaissement considérable de la production de cette matière, a donné dans ces dernières années le plus grand intérêt à l'extraction de la glycérine contenue dans les lessives de savonnerie.

L'écart important qui existe entre les prix de l'unité de glycérine dans les lessives et la glycérine de saponification est dû non seulement à l'abondance des premières, mais surtout aux frais occasionnés par la séparation des sels dissous.

Il devait naturellement venir à l'esprit de chercher à utiliser pour cette séparation le procédé de la dialyse qui est appliqué avec tant de succès pour l'enrichissement des mélasses. On peut auparavant diminuer déjà la teneur en sels en éliminant les savons alcalins par addition de chlorures de baryum ou de fer qui donnent des savons insolubles remplacés par du chlorure de sodium. L'opération est ramenée de cette façon à la dialyse d'une glycérine ne renfermant pour ainsi dire que du chlorure de sodium.

J'ai entrepris une série d'essais pour étudier si, au moyen d'un diaphragme, on peut obtenir une diminution du taux salin suffisante pour donner à la distillation de la glycérine purifiée des avantages en rapport avec les frais occasionnés par le traitement.

1er *Essai* : Dialyse à froid, dans l'eau.

Liqueur contenant, par litre, 468 grammes glycérine anhydre et 75 grammes NaCl.

Rapport des volumes de liquide intérieur et extérieur 1/4.

Rapport R de la glycérine au sel : 6,24.

Durée	$\frac{\text{Glycérine restant}}{\text{Glycérine primitive}} = G$	$\frac{\text{Glycérine restant}}{\text{Sel restant}} = R$
1 heure	0,859	7,92
2 »	0,711	8,06
3 »	0,618	9,02
4 »	0,540	9,58
5 »	0,427	9,43

2e *Essai :* Dialyse à chaud, dans l'eau.

Liqueur contenant, par litre, 503,6 gr. $C^3H^8O^3$ et 75 grammes NaCl.

Rapport de volumes des liquides 1/12.

Rapport salin 6,71.

Température	Durée	G	R	Température	Durée	G	R
60°	1 heure	0,663	7,38	65°	7 heures	0,230	10,96
60°	2 »	0,536	8,43	55°	8 h. 1/2	0,195	10,85
60°	3 »	0,387	8,61	50°	10 heures	0,165	11,08
60°	5 »	0,286	10,92	25°	24 »	0,087	7,81
65°	6 »	0,257	10,55				

3e *Essai :* Dialyse continue à froid, dans l'eau.

La glycérine traverse une batterie de 5 dialyseurs, de droite à gauche, tandis que l'eau la parcourt de gauche à droite. La vitesse de l'eau est quatre fois plus grande que celle de la glycérine.

Liqueur contenant, par litre, 480 grammes $C^3H^8O^3$ et 68 grammes NaCl.

Rapport salin 7,33.

Durée	G	R
10 heures	0,317	10,98

On voit que la dialyse de la glycérine salée produit un enrichissement en glycérine, puisque le rapport salin passe de 7 à 11. Ce résultat est toutefois insuffisant pour donner au procédé un intérêt pratique En effet, la plus grande partie de la glycérine (71,4 %) est passée dans le liquide extérieur au moment où le taux de sel a atteint son minimum en deçà du diaphragme ; cette glycérine, qui ne vaut que comme produit brut, devra cependant être concentrée à nouveau. D'autre part, la glycérine du liquide intérieur est très diluée et doit être également concentrée ; à cet état elle contiendra encore plus de 8 % de sel, c'est-à-dire 20 fois plus que la glycérine de saponification.

Le chlorure de sodium n'ayant pas une vitesse osmotique suffisamment supérieure à celle de la glycérine, j'ai songé à reprendre les essais avec le sulfate de soude qui m'a paru le seul sel pouvant lui être substitué sans dommage pécuniaire.

4[e] *Essai* : Dialyse à froid, dans l'eau.

Liqueur contenant par litre 460,6 gr. $C^3H^8O^3$ et 75 grammes SO^4Na^2 anhydre.

Rapport des volumes de liquide 1/4.

Rapport salin 6,23.

Durée	G	R
2 heures 1/2	0,631	6,34
7 heures	0,381	6,40

Ce résultat suffit pour indiquer que la glycérine et le sulfate de soude ont la même vitesse d'exosmose et qu'il n'est pas possible de faire varier leur rapport par la dialyse.

Devant l'insuccès de ces opérations, j'ai alors songé à employer comme liquide extérieur une solution d'un sel dans laquelle la glycérine passerait plus rapidement que le chlorure de sodium et où il serait possible de précipiter complètement le sel mélangé à la glycérine.

Le sulfate de fer m'a paru convenir mieux que tout autre, car l'addition de carbonate de baryum ou de sulfure de baryum doit former de l'oxyde ou du sulfure de fer et du sulfate de baryte, tous les deux insolubles. Ce mélange, lavé par de l'acide sulfurique chaud à 25°, donnera de nouveau du sulfate de fer, prêt à servir pour une seconde opération.

Une première tentative avec de la glycérine salée diluée et une liqueur à demi saturée de sulfate de fer ne m'a permis de faire varier le rapport salin que de 6,71 à 8,85 (5[e] Essai).

Contrairement à ce que j'avais prévu, la glycérine a traversé le diaphragme plus lentement que le chlorure de sodium et c'est sur le liquide intérieur qu'il a fallu faire l'épuration.

J'ai ensuite refait cette opération avec des liquides au maximum de concentration (6[e] Essai).

Intérieurement 200 grammes de glycérine à 30° saturée de chlorure de sodium.

Extérieurement 1 litre de liqueur de sulfate de fer saturée à froid.

Avant la dialyse, le rapport salin est 19,60.

Après 5 heures	G = 0,96	R = 30,0
» 24 »	0,93	37,2

A ce moment on a 2,5 de NaCl pour cent de glycérine anhydre. Malgré ces résultats satisfaisants, en opérant sur des quantités importantes les difficultés du filtrage furent telles qu'il me parut impossible d'obtenir des avantages sérieux avec cette méthode.

Pour terminer cette série d'essais j'ai voulu rechercher si les résultats ne seraient pas meilleurs en employant, comme liquide extérieur, de l'alcool dans lequel la glycérine est plus soluble que le chlorure de sodium.

Deux épreuves furent faites en employant comme liquide extérieur l'alcool à 75° et à 50°. Les résultats suivants, obtenus avec ce dernier, qui furent les plus avantageux, se montrèrent cependant inférieurs à ceux que donne l'eau. A la fin de l'opération, j'ai obtenu :

Liquide intérieur	Glycérine	51,5 °/o	Rapport	10,65
	Matières fixes	4,84 »		
Liquide extérieur	Glycérine	12,6 °/o	Rapport	8,81
	Matières fixes	1,43 »		
Lessive de savonnerie avant traitement	Glycérine	83,09 °/o	Rapport	9,23
	Matières fixes	9,01 »		

(7[e] et 8[e] Essais).

Un fait curieux a été constaté dans ces expériences ; le degré de l'alcool extérieur au diaphragme s'est élevé par endosmose de l'eau ; avec l'alcool à 50° le degré s'est élevé à 51,7 après 9 heures de dialyse.

Comme dernier essai (9[e]) j'ai placé à l'intérieur du dialyseur un mélange à poids égaux de lessive et d'alcool à 50, et à l'extérieur de l'eau ; le rapport salin est resté stationnaire.

Il me semble qu'après toutes ces tentatives infructueuses on peut considérer que la dialyse ne pourra être employée pour la purification des lessives de savonnerie qu'après une transformation essentielle des méthodes actuellement en usage. D'une façon générale, le traitement chimique des glycérines brutes présente les plus grandes difficultés ; les oxydes métalliques s'y dissolvent et y sont retenus avec énergie, la viscosité du produit rend les filtrations très pénibles, enfin la facilité avec laquelle la glycérine est entraînée par la vapeur d'eau oblige à éviter les dilutions suivies de concentrations onéreuses. En présence de cette infériorité actuelle, les moyens mécaniques sont en ce moment les seuls adoptés, mais ils sont encore trop coûteux pour que les chimistes leur abandonnent une victoire définitive et ne réussissent à enrayer la hausse considérable subie par la glycérine dans ces dernières années.

LES AFFAIBLISSEURS DES IMAGES ARGENTIQUES

Par **MM. Lumière** frères et **Seyewetz**.

L'opération consistant à réduire l'intensité des images argentiques connue sous le nom d'*Affaiblissement* peut être réalisée, comme on le sait, par un assez grand nombre de procédés qui, par leurs effets, peuvent se diviser en deux classes :

1° *Les affaiblisseurs agissant d'une façon uniforme sur les différentes parties de l'image.*

2° *Ceux dont l'action s'exerce surtout sur les parties les plus opaques de l'image.*

A la première catégorie appartiennent *les sels de peroxyde de cérium*, le mélange de ferricyanure de potassium et d'hyposulfite de soude et un certain nombre de sels métalliques au maximum dont nous avons signalé les propriétés (1).

Ce mode d'affaiblissement est utilisé toutes les fois qu'on désire augmenter les contrastes dans un cliché trop posé. Par contre c'est le deuxième mode que l'on emploie lorsqu'un phototype manquant de pose a été trop développé, car il convient alors d'affaiblir l'image sans rien perdre des détails presque insuffisants dans les parties les plus transparentes.

Ce mode d'affaiblissement peut être réalisé, soit par une méthode détournée, soit directement au moyen de composés peroxydés doués de propriétés analogues à celles de l'eau oxygénée.

Dans le premier procédé qui a été indiqué par Eder, on transforme tout l'argent du cliché en chlorure par le chlorure ferrique, puis on développe l'image avec un révélateur agissant lentement, en arrêtant le développement avant que le cliché devienne trop opaque. On dissout ensuite le chlorure non réduit dans l'hyposulfite de soude.

Cette méthode, basée sur un principe très intéressant, est d'une application délicate, en raison de l'incertitude dans laquelle on se trouve lorsqu'il s'agit d'arrêter l'action du développateur.

Dans le deuxième procédé, on emploie des corps peroxydés tels que les persulfates, notamment le *persulfate d'ammoniaque*, qui peuvent jouer à la fois le rôle d'oxydants et de réducteurs suivant les conditions dans lesquelles on les utilise. Jusqu'ici, en dehors du persulfate d'ammoniaque $SO^4(AzH^4)$ dont nous avons été les premiers à signaler l'action curieuse et à donner le mode d'emploi dans une étude détaillée (2), deux autres substances ont été signalées qui produisent des effets analogues à ceux que donne le persulfate d'ammoniaque.

L'une d'elles est l'*eau oxygénée* en solution *acide* indiquée par le Dr Andresen (3), l'autre est le *permanganate de potassium* employé également en *solution acide*, qui a été préconisé par le professeur Nanias (4) avec la formule suivante :

Permanganate de potassium	0,5 gramme
Acide sulfurique concentré.	1,0 »
Eau	1 litre

On peut admettre que le persulfate d'ammoniaque et l'eau oxygénée acide agissent d'une façon analogue sur l'argent du cliché, le premier en donnant un sulfate double d'argent et d'ammoniaque d'après l'équation :

$$SO^4AzH^4 + Ag = SO^4\begin{cases} Ag \\ AzH^4 \end{cases}$$

la deuxième en donnant également du sulfate d'argent, si on additionne l'eau oxygénée d'acide sulfurique, par exemple d'après l'équation :

$$H^2O^2 + Ag + SO^4H^2 = 2\,H^2O + SO^4Ag$$

Nous avons, pour expliquer l'action particulière du persulfate d'ammoniaque qui affaiblit beaucoup plus rapidement les parties intenses du cliché que les parties légères, fait intervenir la réaction réductrice secondaire à laquelle pouvait donner lieu le persulfate d'ammoniaque en présence du sulfate double d'argent et d'ammoniaque, réaction qui peut être représentée par l'équation suivante :

$$2\,(SO^4AzH^4) + 2\left(SO^4\begin{cases} AzH^4 \\ Ag \end{cases}\right) + 2\,H^2O = 4(SO^4HAzH^4) + Ag^2 + O^2$$

Une réaction tout à fait analogue peut être obtenue avec l'eau oxygénée acide :

$$H^2O^2 + SO^4H^2 + SO^4Ag = 2\,SO^4H^2 + Ag + O^2$$

Nous avions pensé que cette réaction inverse de la réaction principale tendait surtout à se

(1) *Bulletin de la Société française de photographie.* — (2) *Bulletin de la Société française de photographie*, 1898. — (3) *Photographische Correspondenz*, 1898. — (4) *Bulletin de la Società Fot. Italiana*, 1899.

produire à l'extérieur de la couche de gélatine ou le sulfate double d'ammonium et d'argent se trouvait en présence de l'excès de persulfate, tandis qu'à l'intérieur de la couche le persulfate était seulement utilisé à dissoudre de l'argent du cliché, la réaction inverse devant se produire beaucoup plus difficilement à cause de l'absence de l'excès de persulfate d'ammoniaque. Cette hypothèse qui est également applicable à l'eau oxygénée pouvait dans une certaine mesure expliquer pourquoi les parties opaques qui intéressent une plus grande partie de l'épaisseur de la couche que les parties transparentes étaient plus rapidement dissoutes que ces dernières par le persulfate d'ammoniaque.

Notre théorie a été très discutée par divers auteurs, mais jusqu'ici aucun d'eux n'a donné une explication satisfaisante de ce phénomène curieux.

L'action du permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique peut également être expliquée par des réactions analogues aux précédentes.

On peut, en effet, supposer que la dissolution de l'argent a lieu d'après l'équation suivante :

$$2(KMnO^4) + Ag + 4(SO^4H^2) = SO^4Ag + 2(SO^4Mn) + SO^4K^2 + 4H^2O + 2O^2.$$

Quant à la réaction inverse empêchant le permanganate d'agir sur l'argent des parties transparentes qui est à la surface de la couche, on peut admettre qu'il y a tendance à déposer de l'argent sur ces parties d'après l'équation :

$$2KMnO^4 + 3AgSO^4 = SO^4K^2 + 2SO^4Mn + Ag^3 + 4O^2;$$

comme dans le cas du persulfate d'ammoniaque ou de l'eau oxygénée.

Signalons enfin les résultats négatifs qui nous ont été fournis par toute une série de corps suroxydés que nous pensions, *a priori*, devoir être des succédanés du persulfate d'ammoniaque. Nous avons reconnu qu'un petit nombre de ces corps tend à transformer l'argent du cliché en oxyde et détermine au contraire un léger renforcement; d'autres sont sans action sur l'image, qu'on les emploie en solution neutre ou acide. Les composés que nous avons expérimentés sont :

Les *periodates, iodates, les acides iodique et periodique.* — Les *perchlorates, chlorates*, les *acides perchlorique* et *chlorique.* — Les *bromates.* — Les *permolybdates, pertungstates, pervanadates, perborates alcalins.*

Conclusions. — En résumé on peut conclure de ce qui précède que les corps susceptibles d'affaiblir les clichés en attaquant plus rapidement les parties opaques que les parties transparentes, paraissent être en très petit nombre et ne fonctionnent qu'en solution acide. Cette catégorie de corps semble limitée *aux persulfates*, à *l'eau oxygénée* et au *permanganate de potasse* en solution acide, c'est-à-dire à des corps susceptibles suivant les cas, soit de céder de l'oxygène, soit de fournir de l'hydrogène. Ce sont donc des composés qui, bien que peroxydés, diffèrent très notablement au point de vue de leurs propriétés chimiques des affaiblisseurs agissant simultanément et uniformément sur toutes les parties de l'image.

REMARQUE SUR UNE CONFÉRENCE DE M. PIERRON (1)

Par **M. H. Niedenfuhr**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* 1900, p. 960)

Dans l'intéressante conférence qu'il a faite au congrès international de chimie appliquée, à Paris, M. Pierron a exposé les résultats obtenus dans une fabrique d'acide sulfurique nouvellement installée à Valence, fabrique dans laquelle les chambres sont combinées à des tours à plateaux. Les rendements indiqués, soit 31,73 et 9,29 kg. H^2SO^4 par mètre cube pour les tours intermédiaire et finale des deux systèmes de chambres, ne représentent cependant pas l'effet du seul espace occupé par les plateaux; ils se rapportent aussi à l'espace libre au-dessus et au-dessous des plateaux Lunge Rohrmann. Si, à partir du rendement total de la tour, on calcule le rendement pour la partie qui renferme les plateaux, on trouve, par mètre cube, 93,4 kg. pour la première et 22,3 kg. pour la seconde, par 24 heures. Ce résultat à été obtenu en utilisant 96 $^0/_0$, en moyenne, du soufre contenu dans les pyrites et en consommant 0,98 $^0/_0$ d'acide nitrique monohydraté. Le directeur de cette fabrique m'a appris que la production était loin d'avoir atteint son maximum et qu'avec la même installation, en marche normale, on devait pouvoir produire 40 $^0/_0$ en plus.

Les chiffres qui précèdent, empruntés à une usine marchant depuis trois mois, sont une preuve éclatante de la valeur de l'appareil Lunge. Ils surpassent d'autant plus les rendements d'autres appareils qu'on m'a signalés jusqu'à ce jour, qu'ils ont été obtenus avec un rendement en acide par mètre cube et une consommation en salpêtre qu'on ne rencontre que dans bien peu de fabriques.

En outre, en ce qui concerne la consommation de charbon dans le procédé de Rabe pour la préparation de l'anhydride sufurique, je tiens à signaler le fait suivant: Le chiffre donné par M. Pierron dans sa conférence, 20 $^0/_0$ environ, ne se rapporte pas seulement au calorique nécessité par le procédé de contact, mais aussi à toute la force consommée par 100 kilogrammes d'anhydride produit.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 705e Livr. Septembre 1900.

ESSENCES. — PARFUMS

Sur l'essence de sabine.

Par **M. Emile Fromm.**

(*Berichte d. d. chem. Ges.*, xxxii, p. 1191).

Dumas (1) avait extrait de l'essence de sabine et analysé un terpène bouillant entre 155 et 161. Grünling (2) a transformé ce terpène par oxydation en acide téréphtalique et acide térébénique. Ces propriétés semblent être celles du pinène. Mais, comme l'essence de sabine est souvent falsifiée au moyen d'essence de térébenthine, Gildemeister et Hoffmann (3) révoquent en doute, dans leur ouvrage, l'exactitude des données ci-dessus, et nient formellement que l'essence de sabine pure renferme en grandes quantités des composés bouillant au-dessous de 175°. Suivant Umney (4), il passe à la distillation tout au plus 25 % de l'essence de sabine au-dessous de 200°.

La présence de composés saponifiables dans l'essence de sabine a été observée par Schimmel et Cie (5). Il a été démontré que ces composés saponifiables étaient des éthers de l'acide acétique et d'autres acides à points d'ébullition plus élevés et d'un alcool $C^{10}H^{15}OH$, le sabinol.

Le sabinol est reconnu comme un corps non saturé qui a été transformé, par oxydation, en acide α-tanacétogènedicarbonique, et ensuite en un acide monobasique $C^8H^{14}O^3$. Enfin, Wallach a trouvé, dans les fractions à points d'ébullition élevés de l'essence de sabine, le cadinène $C^{15}H^{24}$.

Les expériences qui seront décrites plus loin ont été instituées en vue d'étudier de plus près la nature de l'essence de sabine. Notre travail est divisé en trois parties :

I. Le terpène; II. Le sabinol et ses produits de dégradation; III. Les acides de l'essence de sabine.

L'essence nécessaire pour nos expériences nous a été fournie par la maison Schimmel et Cie, qui garantit l'authenticité et la pureté du produit.

Pour isoler les produits qui pouvaient nous intéresser, l'essence a été chauffée pendant 20 minutes dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant avec la quantité nécessaire de potasse caustique (indice de saponification) et juste autant d'alcool qu'il en fallait pour avoir une solution limpide. Le produit de saponification a été soumis directement à la distillation dans un courant de vapeur. Le résidu de distillation était formé par les acides de l'essence combinés au potassium et par une quantité modérée d'une résine brune. Dans la portion distillée, on trouve, en outre de l'alcool employé, le terpène de l'essence de sabine, le sabinol et le cadinène, sous forme d'une huile vert clair, qui surnage l'eau condensée.

1 kilogramme d'essence de sabine fournit 850 gr. environ de cette huile.

I. — Le terpène

L'opinion mentionnée plus haut de Gildemeister et Hoffmann et suivant laquelle l'essence de sabine ne renferme qu'une petite quantité de produits bouillant au-dessous de 175°, est entachée d'erreur. Pour isoler le terpène, l'huile obtenue par distillation dans un courant de vapeur du produit de saponification de l'essence de sabine (850 gr.) a été soumise à la distillation fractionnée. Tout ce qui a passé au-dessus de 195°, a été mis de côté pour être traité ultérieurement. Les portions distillées, qui bouillaient au-dessous de 195° ont été lavées à l'eau et de nouveau soumises à la distillation fractionnée. De cette manière, on a obtenu :

A la première opération	300 grammes	d'un	produit	bouillant	au-dessous de	175°
A la deuxième opération	270	»	»	»	»	170°
A la troisième opération	235	»	»	»	»	165°

L'essence de sabine renferme donc 25 % de terpène. Après fractionnement réitéré, en dernier lieu sur du sodium, le point d'ébullition du terpène est tombé à 158°.

Analyse.	C. . .	88,98 %	H. . .	10,89 %
Théorie $C^{10}H^{16}$ . . .	C. . .	88,30 »	H. . .	11,70 »

Jusqu'à présent, ce terpène n'a encore pu être identifié. Les tentatives faites en vue de préparer un nitrosochlorure, suivant Wallach (6), ou d'effectuer l'hydratation du terpène, suivant Bertram et Wallbaum (7), ont complètement échoué.

II. — Sabinol et acide α-tanacétogènedicarbonique, leur dégradation et leur constitution (8)

Dans un travail publié antérieurement (9), il a été démontré que le sabinol est un alcool non saturé en $C^{10}H^{15}OH$ et dont l'oxydation par le permanganate de potasse fournit un acide bibasique $C^9H^{16}O^4$. Cet acide s'est trouvé être identique à l'acide α-tanacétogènedicarbonique, que Semmler (10) avait préparé en

(1) *Ann. d. chem.*, t. XV, p. 159. — (2) *Berichte*, t. XVIII, p. 3206. — (3) Die ætherischen Œle.
(4) Umney. — *Pharm. journ. London*, t. XXV, p. 1045. — (5) *Geschäftsbericht*, octobre 1895.
(6) *Ann. d chem.*, t. CCXLV, p. 251; t. CCLIII, p. 251.
(7) *Journ. f. prakt. ch.*, t. XLIX, p. 1.
(8) Cette partie du travail a été faite en collaboration de M. W. Lischke.
(9) *Berichte*, t. XXI, p. 2026. — (10) *Berichte*, t. XXV, p. 3348.

oxydant par le brome et la soude caustique l'acide tanacétonecarbonique. L'acide α-tanacétogènedicarbonique se forme à froid et quantitativement dans l'oxydation du sabinol et renferme encore 9 atomes de carbone sur les 10 contenus dans l'alcool. La formule de l'acide tanacétogènedicarbonique doit donc être la base de la formule de constitution du sabinol.

La constitution de l'acide α-tanacétogènedicarbonique a été établie en se basant sur sa formation en partant de l'acide tanacétonecarbonique, sur sa propriété de former sous l'action de l'anhydride acétique un anhydride *intramoléculaire* stable et, enfin, sur sa transformation en acide isopropylsuccinique par fusion avec la potasse caustique. Semmler a attribué d'abord à cet acide la formule I; plus tard, en collaboration de Tiemann (1), il a donné la préférence à la formule II et, finalement, il (2) a proposé pour la tanacétone une formule, dont dérive la formule III de l'acide α tanacétogènedicarbonique :

I : $CH(CH^3)^2$ — CH. COOH ; H^2C ; H^2C ; C. COOH

II : $CH(CH^3)^2$ — CH ; H^2C ; CH ; HC ; COOH ; COOH

III : $CH(CH^3)^2$ — CH ; H^2C ; HC ; COOH ; COOH

Enfin, une quatrième formule de constitution peut être déduite pour l'acide α-tanacétogènedicarbonique de la constitution que Wagner et Ertschikowski (3) assignent à la thuyone (tanacétone) :

IV : CH ; H^2C ; COOH ; $C(CH^3)^2$; HC ; COOH ; CH^2

Etant donné que l'acide α-tanacétogènedicarbonique s'obtient facilement et avec un excellent rendement en partant du sabinol, nous avons préparé de grandes quantités de cet acide, pour étudier d'une manière plus approfondie ses produits de dégradation et arriver ainsi à trancher la question de sa constitution. Dans les expériences de dégradation, nous sommes partis du fait établi ultérieurement (4) que, chauffé à une température supérieure à 200°, l'acide α-tanacétogènedicarbonique perd de l'anhydride carbonique pour se transformer en un acide monobasique $C^8H^{14}O^2$. En effectuant cette décomposition, nous avons constaté qu'il se forme, dans ce cas, en dehors de l'acide qui vient d'être mentionné, une substance neutre, une lactone ayant exactement la même composition centésimale $C^8H^{14}O^2$. Par un traitement approprié au carbonate de soude et à la baryte caustique, les deux substances ont pu être séparées et étudiées de plus près.

L'acide $C^8H^{14}O^2$ pouvait dériver de l'acide α-tanacétogènedicarbonique par simple perte d'anhydride carbonique, sans changement de constitution. Mais, eu égard à la température élevée à laquelle avait lieu la décomposition, il pouvait aussi se produire une transposition intramoléculaire de l'acide. Deux expériences ont montré que c'était la dernière supposition qui était la vraie. Tandis que, fondu avec la potasse, l'acide dicarbonique se transforme en acide pimélique (isopropylsuccinique), l'acide monocarbonique ne fournit, dans les mêmes conditions, aucune trace d'acide pimélique. L'acide α-tanacétogènedicarbonique se forme au sein d'une solution alcaline à 5 % de permanganate de potasse, n'est pas attaqué par cet agent oxydant à froid, et ne peut pas, par conséquent, renfermer de liaison éthylique. Par contre, le nouvel acide monobasique $C^8H^{14}O^2$ décolore à froid le permanganate de potasse en solution étendue et présente un composé non saturé.

Fittig et Weil (5) ont décrit deux acides $C^8H^{14}O^2$ non saturés, l'acide βγ-isocténique et l'acide αβ-isocténique, dont le premier bouillait entre 231 et 233°, et le second entre 239 et 240°. Comme notre acide $C^8H^{14}O^2$ avait son point d'ébullition situé à 232°, il nous a paru, dès le début, probable qu'il était identique à l'acide βγ-isocténique de Fittig.

L'oxydation de notre acide non saturé a, cependant, montré que la formule d'un acide βγ-isocténique $\frac{H^3C}{H^3C} > CH.CH^2CH : CH.CH^2.COOH$, ne saurait aucunement lui être assignée. En oxydant une quantité notable de cet acide par une solution à 5 % de permanganate de potasse à froid jusqu'à coloration rouge persistante, nous avons obtenu, à côté d'acide oxalique, d'acides volatils et d'un acide huileux, dont il sera question plus loin, de l'*acide succinique*, comme principal produit d'oxydation. Il résulte de ce fait que l'acide $C^8H^{14}O^2$ doit aussi renfermer la chaîne $HOOC.CH^2CH^2C$ de l'acide succinique. Si l'on se rappelle que le nouvel acide doit, en outre, contenir une liaison éthylénique et le

(1) *Berichte*, t. XXV, p. 3349. — (2) *Berichte*, t. XXX, p. 4319.
(3) *Berichte*, t. XXXIII, p. 277. — (4) *Berichte*, t. XXIX, p. 885.
(5) *Ann. d. chem.*, t. CCLXXXIII, p. 279. — (2) *Ann. d. chem.*, t. CCLXXXIII, p. 279.

groupe $(CH^3)^2C$. de l'acide tanacétogènedicarbonique, on ne peut attribuer à l'acide $C^8H^{14}O^2$ que l'une des deux formules suivantes :

$$\text{I} \quad HOOC.\,CH^2.\,CH^2.\,CH:CH.\,CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

$$\text{II} \quad HOOC.\,CH^2.\,\underset{CH^2}{\overset{}{C}}H^2.\,CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

Dans l'hypothèse que la formule I est la plus plausible, nous avons institué une série d'expériences en vue d'isoler l'autre produit de dédoublement de notre acide. Nous avons cherché, notamment, à déceler, parmi les produits d'oxydation volatils, la présence de l'acide *isobutyrique* et à identifier l'acide huileux contenu dans les produits d'oxydation avec l'acide *oxyisobutyrique*. Enfin, nous avons aussi recherché l'acide isobutyrique dans le produit de fusion de l'acide $C^8H^{14}O^2$ avec la potasse caustique. Toutes ces expériences n'ont cependant pas donné de résultat décisif. Nous n'avons pu, dans aucun cas, démontrer avec certitude la présence d'acide isobutyrique et d'acide oxyisobutyrique; mais nous n'avons pas non plus constaté leur absence certaine, ce qui fait que l'étude des produits de dédoublement de notre acide n'a pas décidé du choix entre la formule I et la formule II.

Nous avons, cependant, réussi à trancher cette question en suivant une autre voie, c'est-à-dire en étudiant la substance neutre $C^8H^{14}O^2$. La nature lactonique de cette substance a été reconnue immédiatement en faisant bouillir celle-ci avec de la baryte caustique. Ce traitement l'a transformée en sel barytique de l'oxacide $C^8H^{16}O^3$ correspondant. Les recherches de Fittig et de ses élèves [1] ayant démontré amplement que les acides non saturés, dans lesquels la double liaison touche l'atome de carbone γ, se transforment à la distillation en les lactones isomères, notre lactone pouvait aussi résulter de la transposition intramoléculaire de l'acide non saturé correspondant. En admettant que la substance neutre soit une lactone γ, on ne peut lui assigner que l'une des deux formules III et IV, dérivées des formules I et II de l'acide non saturé :

$$\text{III} \quad \underset{O\text{———————}}{CO}.\,CH^2.\,CH^2.\,\underset{|}{CH}.\,CH^2.\,CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix} \qquad \text{IV} \quad \underset{O\text{——————}}{CO}.\,CH^2\,CH^2.\,\underset{\diagup\diagdown\;CH^3}{C}.\,CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

A ces lactones doivent correspondre les oxacides V et VI :

$$\text{V} \quad HOOC.\,CH^2.\,CH^2.\,CH(OH).\,CH^2.\,CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix} \qquad \text{VI} \quad HOOC.\,CH^2.\,CH^2.\,\underset{CH^3}{C}(OH)CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}$$

Fittig et Schneegans [2] ont déjà préparé une lactone répondant à la formule III et le sel barytique de l'oxacide V en partant de l'acide bromisoctylique. Malheureusement, le travail de Fittig et Schneegans ne contient pas d'indications précises qui permettent de comparer notre lactone à la lactone préparée synthétiquement. Toujours est-il que notre lactone est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau froide et qui reste sous forme d'une masse gommeuse par l'évaporation de sa solution aqueuse. De sa solution alcoolique, elle se dépose sous forme d'une poudre blanche et se comporte, sous ce rapport, comme l'isoctolactone de Fittig. Mais ce n'est pas suffisant pour une complète identification, d'autant plus que Fittig et Schneegans n'indiquent même pas le point d'ébullition de leur lactone. La nôtre bout à 228°.

Pour décider de la formule qui devait être attribuée à la lactone en question, il ne nous restait qu'à pousser plus loin l'étude de ses produits de transformation. La fusion avec la potasse ne nous a pas conduit au résultat voulu; en revanche, l'oxydation par le permanganate de potasse en solution alcaline nous a permis de nous prononcer définitivement sur la formule de la lactone et implicitement sur celle de l'acide non saturé.

Nous avons d'abord cherché à transformer le sel potassique de l'oxacide, qui correspondait à notre lactone, en sel potassique de l'acide cétonique correspondant en employant la quantité théoriquement nécessaire de permanganate de potasse. Si notre acide répondait à la formule V, il pourrait se transformer, par oxydation, en l'acide isopropyllévulinique $(CH^3)^2CH^2COCH^2CH^2COOH$ de Fittig et Voss [3]. Mais il s'est trouvé que le ferrocyanure de potassium en solution alcaline agissait à peine sur l'oxacide. Par contre, le permanganate de potasse agit déjà en solution étendue sur le sel potassique de l'oxacide. Cependant, lorsqu'on emploie la quantité théorique de permanganate, la réaction n'est pas encore terminée et les résultats que l'on obtient de cette manière ne sont pas bien décisifs. C'est pour cette raison que nous avons fait dissoudre notre lactone dans un peu plus que la quantité théorique de potasse caustique chaude et, après refroidissement, nous avons traité le liquide par une solution à 5 % de permanganate de potasse jusqu'à coloration rouge persistante. Comme principal produit d'oxydation, nous avons isolé un acide $C^5H^{10}O^3$ sous forme de sel calcique. Un acide représenté par cette formule ne peut être autre chose qu'un oxacide. Comme cet acide n'est pas attaqué par le permanganate de potasse, il ne peut renfermer qu'un groupe alcoolique tertiaire. Il ne peut exister que deux oxacides en $C^5H^{10}O^3$ renfermant un groupe alcoolique tertiaire : l'acide α-méthyle-α-oxybutyrique $C^2H^5C(CH^3)(OH)COOH$ de Frankland et Duppa [4] et l'acide β-oxyisovalérianique de M. et A. Saytzeff [5]. Or, notre oxacide est,

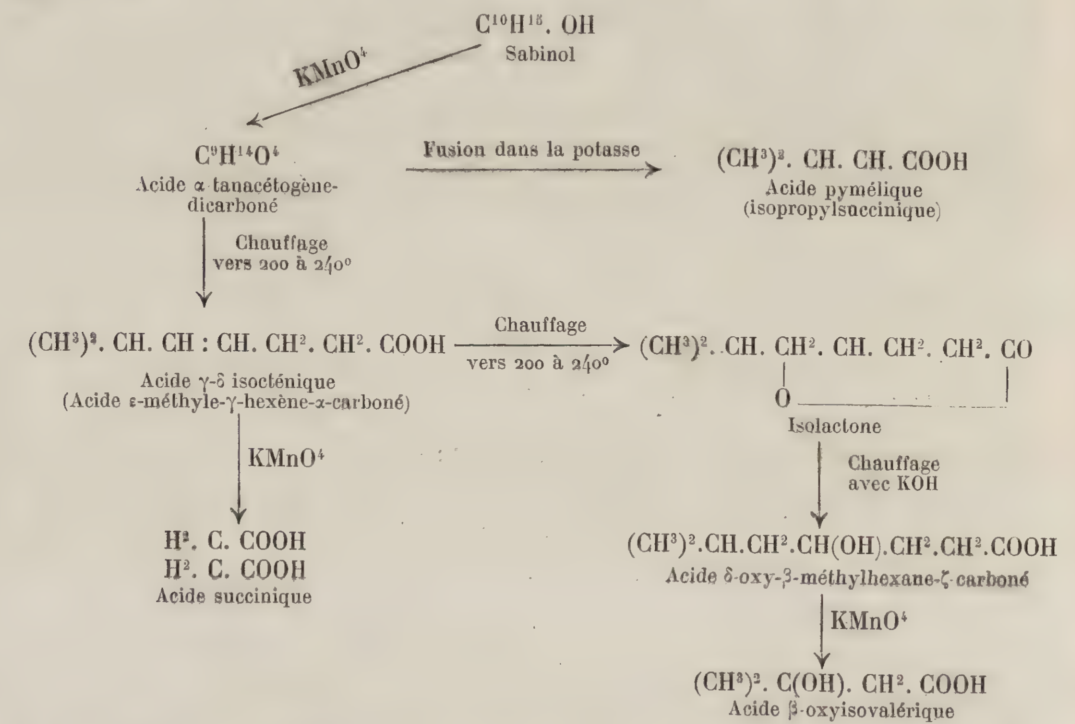
(1) *Ann. d. chem.*, t. CCVIII, p. 42. — (2) *Ann. d. chem.*, t. CCLV, p. 106.
(3) *Ann. d. chem.*, t. CCLXXXIII, p. 293. — (4) *Ann. d. chem.*, t. CXXXV, p. 37.
(5) *Ann. d. chem.*, t. CLXXXV, p. 163.

en tout point, identique à l'acide β-oxyisovalérianique de Saytzeff. Tous les deux sont liquides à la température ordinaire, tandis que l'acide méthyloxybutyrique de Frankland et Duppa fond entre 66 et 68°. Comme l'acide de Saytzeff, le nôtre fournit un sel d'argent peu soluble et un sel de calcium aisément soluble dans l'alcool et l'eau. Par l'évaporation de sa solution aqueuse, l'acide s'obtient sous forme d'une masse gommeuse qui, abandonnée pendant longtemps dans l'exsiccateur, se transforme en une poudre blanche.

Le sel calcique ne se déshydrate complètement qu'étant chauffé pendant 1 heure à 105°.

Il est donc établi avec toute la certitude voulue que, par l'oxydation, notre lactone se transforme en acide β-oxyisovalérianique. Il en résulte que l'oxacide doit être représenté par la formule V, la lactone par la formule III et l'acide non saturé par la formule I, attendu qu'un oxacide répondant à la formule VI ne pourrait jamais engendrer, par oxydation, un acide oxyisobutyrique.

Pour faciliter la compréhension de toutes ces réactions, nous les avons réunies dans le tableau suivant :



La constitution de l'acide $C^8H^{14}O^2$ et de la lactone isomère peut donc être considérée comme rigoureusement démontrée.

Quant aux conclusions qu'il y a à tirer de la formule de constitution de l'acide non saturé sur la formule de l'acide tanacétogènedicarboné et sur celle du sabinol, nous les approfondirons plus loin, après avoir décrit une autre transformation du sabinol en une substance de constitution connue.

Dans un travail antérieur (1), il a déjà été mentionné que, sous l'influence des agents déshydratants — chlorure de zinc, anhydride acétique — le sabinol se transforme en un hydrocarbure bouillant vers 175°. Cette propriété de se transformer par déshydratation en un carbure aromatique, le sabinol l'a en commun avec le camphre et quelques-uns de ses isomères. Ce qui frappe, dans le cas du sabinol, c'est la facilité avec laquelle cette transformation s'effectue. Il suffit de chauffer pendant peu de temps le sabinol avec une solution alcoolique à 10 % d'acide chlorhydrique pour le convertir quantitativement en l'hydrocarbure correspondant :

$$C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{14} + H^2O.$$

Or, l'hydrocarbure qui se forme ainsi n'est autre chose que le p-cymène bouillant à 175°. L'identité de l'hydrocarbure a été établie de deux manières différentes. D'une part, nous l'avons transformé, par la méthode de Wallach (2), en acide p-oxyisopropylbenzoïque, fusible entre 155 et 156°. D'autre part, après avoir administré cet hydrocarbure à des cochons d'Inde, M. Hildebrandt a retiré de l'urine de ceux-ci de l'acide p-cuminique (3).

Cette transformation facile et nette du sabinol en p-cymène présente le plus haut intérêt au point de vue de la constitution du sabinol et de l'acide tanacétogènedicarbonique. Il en résulte d'abord que le dixième atome de carbone qui est éliminé lors de l'oxydation du sabinol en acide tanacétogènedicarbonique doit se trouver, par rapport au groupe isopropyle, en position para ou dans une position qui passe

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 2025. — (2) *Ann. d. chem.*, t. CCLXIV, p. 10.
(3) Voir Ziegler et Nencki, t. V, p. 749.

facilement en position para. Ensuite, la facilité extraordinaire avec laquelle le sabinol se convertit en p-cymène montre que cet alcool contient déjà, tout formé, le squelette carboné du p-cymène.

H^3C (9) (10) CH^3
C (8)
C
(4)
C (5) (3) C
C (6) (2) C
(1)
C
C (7)

Ce squelette carboné doit se retrouver intact, après l'élimination de l'unique atome de carbone en position para, dans l'acide tanacétogènedicarbonique.

Aucun autre atome de carbone, sauf celui qui se trouve en position para, ne saurait être éliminé lors de l'oxydation du sabinol en acide α-tanacétogènedicarbonique, attendu que les deux groupes méthyle du groupe isopropyle restent intacts après cette oxydation et après toutes les autres transformations décrites plus haut et que la formation d'un acide dicarbonique $C H^{14}O^4$ ne peut s'expliquer que par l'élimination de l'unique atome en position para, avec ouverture du noyau.

Après élimination de l'atome de carbone (7) du schéma ci-contre, l'ouverture du noyau peut se produire, soit entre les atomes de carbone (1) et (6), soit entre les atomes (1) et (2). Quel que soit le lieu d'ouverture du noyau, on arrive toujours au même squelette carboné de l'acide tanacétogènedicarbonique, à savoir :

VII
H^3C CH^3
C
C
C C
C COOH
COOH

Pour constituer avec ce squelette carboné la formule de l'acide dicarbonique, il faut y introduire les atomes d'hydrogène et indiquer la double liaison. Pour ce qui est de la place de cette double liaison, nous pouvons la déterminer en nous basant sur le fait que, traité par l'anhydride acétique, notre acide dicarbonique forme un anhydride interne. C'est pourquoi, dans notre schéma, la double liaison doit rendre les deux carboxyles aussi rapprochés qu'ils le sont dans l'acide succinique ou dans l'acide glutarique. Ces considérations suffisent, à elles seules, pour rejeter la formule (VIII) qui, comme nous l'avons mentionné plus haut, dérive de la formule de la tanacétone proposée par Wagner et Ertchikowski :

VIII
CH
H^2C CH^2
$C(CH^3)^2$
HC COOH
COOH

Une substance qui répond à la formule ci-dessus ne pourrait pas donner lieu à la formation d'un anhydride stable. Pour tenir compte de cette propriété, on peut dériver du schéma VII les trois formules suivantes :

IX
H^3C CH^3
CH
C
H^2C CH^2
HC COOH
COOH

X
H^3C CH^3
CH
CH
HC CH
H^2C COOH
COOH

XI
H^3C CH^3
CH
CH
H^2C CH
HC COOH
COOH

La formule IX est celle qui correspond à la formule proposée en dernier lieu pour la tanacétone par Semmler, mais elle doit être rejetée, attendu qu'elle n'explique point la transformation de l'acide tanacétogènedicarbonique en acide γ δ-isoctylénique (I). Quelle que soit la manière dont on déplace la double liaison, il est impossible de construire avec la formule IX un acide non saturé qui fournisse, par oxydation, de l'acide succinique et de l'acide oxyisovalérianique en passant par la lactone correspondante. Par contre, les deux formules X et XI peuvent facilement être transformées en celle de l'acide γ-δ-isoctylénique par élimination d'anhydride et simple déplacement de la double liaison :

H^3C CH^3 — CH — CH — HC — CH^2 — H^2C — COOH → H^3C CH^3 — CH — CH — H^2C — CH — H^2C — COOH et H^3C CH^3 — CH — CH — H^2C — CH — H^2C — COOH →

→ H^3C CH^3 — CH — CH — HC — CH^2 — H^2C — COOH

On ne peut donc assigner à l'acide α-tanacétogènedicarbonique que les formules X ou XI, dont la dernière est identique à celle proposée par Tiemman et Semmler (1). Pour notre part, nous préférons aussi la formule XI, attendu qu'elle permet de construire, pour le sabinol, une formule qui explique la transformation facile de celui-ci en p-cymène sous l'action de l'acide chlorhydrique en même temps qu'elle rend compte de son oxydation en acide α-tanacétogènedicarbonique :

$CH(CH^3)^2$ — CH — H^2C — CH — HC — CHOH — C = CH^2

Sabinol

$\xrightarrow{KMnO^4}$ $CH(CH^3)^2$ — CH — H^2C — CH — HC — COOH — COOH

Sabinol $\xrightarrow{-H^2O}$ $CH(CH^3)^2$ — CH — HC — CH — HC — CH — C = CH^2 $\xrightarrow{+HCl}$ $CH(CH^3)^2$ — CH — HC — CH — CH — CH — C — Cl — CH^3 $\xrightarrow{-HCl}$ $CH(CH^3)^2$ — C — HC — CH — HC — CH — C — CH^3

Produit intermédiaire non isolé — Produit intermédiaire non isolé — P-cymène

Action de l'acide chlorhydrique

(1) *Berichte*, t. XXX, p. 431.

Partie expérimentale. Préparation du sabinol et de l'acide α-tanacétogènedicarboné

Comme il a été mentionné plus haut, l'essence de sabine saponifiée a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur, et les portions distillant au-dessous de 195° ont été recueillies à part comme contenant la presque totalité des terpènes. Si l'on continue la distillation sans employer un courant de vapeur, il arrive souvent que la portion qui passe, et qui a le point d'ébullition du sabinol, est plus ou moins colorée. On peut éviter cet inconvénient en faisant distiller à plusieurs reprises dans un courant de vapeur la fraction bouillant au-dessus de 195°, avant de la soumettre à la distillation directe. Obtenu de cette manière à l'état pur et incolore, le sabinol bout à 208° et peut être transformé quantitativement en acide tanacétogènedicarbonique par l'action d'une solution neutre à 5 % de permanganate de potasse à froid. On ajoute la solution de permanganate, par petites portions à la fois et en refroidissant le mélange par l'eau froide, jusqu'à coloration rouge persistante. Dans le produit d'oxydation, le permanganate en excès est éliminé par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfureux aqueux, le mélange est ensuite acidulé par l'acide sulfurique et traité par un courant d'anhydride sulfureux gazeux jusqu'à complète disparition du bioxyde de manganèse. La solution limpide et incolore, ainsi obtenue, est épuisée par une grande quantité d'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu se solidifie après quelques heures de repos. On exprime les cristaux et on les fait recristalliser — avec addition éventuelle de charbon animal — dans trois fois leur poids d'eau bouillante. L'acide tanacétogènedicarboné ainsi purifié est d'abord séché dans le vide de l'exsiccateur, ensuite à 100°. Il fond à 141°.

Préparation des deux isomères $C^8H^{14}O^2$ (Acide γ-δ-isocténique et isoctolactone)

Pour effectuer le dédoublement de l'acide α-tanacétogènedicarboné, on chauffe celui ci à petite flamme dans un petit ballon muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant. L'acide commence par fondre en un liquide limpide.

Ce n'est que vers 200° que l'anhydride carbonique commence à se dégager; à 240°, le dégagement gazeux devient tumultueux. Lorsque le contenu du petit ballon ne se solidifie plus par refroidissement, la réaction peut être considérée comme terminée, et le produit de la réaction est soumis à la distillation directe. Une solution de soude enlève à la portion distillée un acide $C^8H^{14}O^2$ auquel, comme il a été montré plus haut, il faut attribuer la formule d'un acide γ-δ-isocténique (ε-méthyle-γ-hexène-α-carbonique).

Après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique étendu la solution sodique et décanté l'acide mis en liberté, on fait sécher celui-ci et on le purifie par distillation. Ainsi préparé, l'acide isocténique présente un liquide incolore, insoluble dans l'eau et bouillant entre 231 et 233°.

La portion distillée, insoluble dans le carbonate de soude, présente encore une réaction acide au tournesol. Pour éliminer la dernière trace de l'acide, le liquide est agité à plusieurs reprises avec une solution de baryte caustique jusqu'à disparition de la réaction acide. L'huile neutre qui en résulte est soumise à la distillation fractionnée et fournit un liquide incolore, neutre, bouillant entre 227 et 228°, qui est identique à l'isoctolactone $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH.CH^2.CH^2.CO.$ de Fittig et Schneegans.

$$\underbrace{(CH^3)^2.CH.CH^2.\overset{|}{CH}.CH^2.CH^2.\overset{|}{CO}}_{O}$$

Analyse.	C. . .	68,29; 67,53 %	H. . .	10,12; 10,85 %
Théorie $C^8H^{14}O^2$. . .	C. . .	67,61 —	H. . .	9,86 %

Soumise à l'ébullition avec la quantité théorique de baryte caustique, la lactone forme une solution neutre, qui, après dessiccation, présente, à l'état solide, le sel de baryum de l'acide δ-oxy-β-méthyl-hexène-ξ-carbonique :

Analyse	Ba.	29,67 %
Théorie $C^{16}H^{30}O^6$	Ba.	30,11 »

Oxydation de l'acide γ-δ-isocténique

La marche de l'oxydation est la même, que l'acide ait été préalablement neutralisé ou non. On oxyde toujours à froid par le permanganate de potasse en solution à 5 %, en ajoutant l'oxydant par petites portions à la fois, jusqu'à coloration rouge persistante.

Recherche de l'acide succinique et de l'acide oxalique

Sans chercher à isoler les acides gras éventuellement formés, nous avons acidulé par l'acide sulfurique le produit d'oxydation décoloré par quelques gouttes d'acide sulfureux aqueux et, après filtration, nous l'avons épuisé par l'éther. L'éther chassé par distillation, il est resté un résidu huileux acide, qui a laissé déposer des cristaux après repos prolongé. Débarrassés de l'huile qui y adhérait, ces cristaux ont été dissous dans l'eau et neutralisés exactement par la soude caustique. Par l'addition d'une solution de chlorure de baryum, il ne s'est pas formé de précipité, mais, en faisant bouillir le mélange, il s'est précipité un sel de baryum. Dans une partie de ce précipité, le baryum a été dosé par la méthode usuelle.

Ba . . . . 54,26 % Théorie $C^4H^4O^4Ba$ Ba . . . . . 54,15 %

Une autre portion du précipité a été reprise par l'acide chlorhydrique étendu et épuisée par l'éther. Après évaporation de l'éther, on a obtenu une substance bien cristallisée et dont le point de fusion, situé à 185°, était celui de l'acide succinique pur.

Dans une autre expérience, le résidu huileux acide, obtenu comme il a été décrit dans la précédente expérience, a été à peu près neutralisé par la soude, de façon à laisser subsister une faible acidité, et la

solution acide a été traitée par une solution de chlorure de calcium. Il s'est formé immédiatement un léger précipité d'oxalate de chaux, qui a été séché, pour l'analyse, à 205°.

Analyse. . . CaO. . . 43,65 % Théorie C^2O^4Ca. . . CaO 43,75 %

La portion filtrée a été exactement neutralisée et additionnée d'alcool jusqu'à commencement de trouble. Il s'est déposé de longues et belles aiguilles de succinate de chaux $C^4H^4O^4Ca + 3H^2O$. Ce sel calcique a été séché à 200° jusqu'à poids constant et analysé.

	C. . .	30,71 %	H. . .	
Théorie $C^4H^4O^4Ca$.	C. . .	30,77 »	H. . .	2,5 %

Les résultats du dosage de l'hydrogène n'ont malheureusement pas pu être notés en raison de la rupture du tube à chlorure de calcium.

Tentative pour déceler la présence d'acide oxyisobutyrique dans le produit d'oxydation

Le liquide obtenu en séparant par le filtre le succinate de chaux dans l'expérience ci-dessus a été acidulé par l'acide chlorhydrique étendu et épuisé par l'éther. On a obtenu, de cette manière, un acide huileux non volatil dans un courant de vapeur et exempt d'acide oxalique et d'acide succinique.

Comme, suivant Richard Meyer (1), l'acide isobutyrique peut se transformer sous l'action du permanganate de potasse en acide oxyisobutyrique, il était toutefois possible que cet acide non volatil dans un courant de vapeur fut constitué par de l'acide oxyisobutyrique. Nous avons cherché à isoler cet acide à l'état de son sel de zinc peu soluble. A cet effet, nous avons traité par un peu d'eau et du carbonate de zinc en excès l'acide huileux. Le dégagement d'acide carbonique ayant cessé, le mélange a été filtré.

L'oxyisobutyrate de zinc devait rester sur le filtre avec le carbonate de zinc, tandis que la portion filtrée pouvait éventuellement contenir des sels de zinc solubles. Le résidu sur le filtre a été repris par l'acide sulfurique étendu et épuisé par l'éther. Le résidu obtenu après l'évaporation de l'éther était, malheureusement, fortement coloré et ne s'est solidifié qu'en partie dans le vide de l'exsiccateur. Nous avons donc neutralisé l'acide par une lessive alcaline, ajouté du sulfate de zinc en solution et évaporé.

Le résidu a été lavé à l'eau, pour éliminer le sulfate de zinc et le sulfate de soude, et ensuite bouilli à plusieurs reprises avec de l'alcool. Le résidu ainsi purifié pouvait être l'oxyisobutyrate de zinc cherché. Mais l'analyse de ce sel n'a pas donné de résultats satisfaisants, de sorte que la présence d'acide oxyisobutyrique dans le produit d'oxydation n'a pu être démontrée avec certitude.

Tentative pour déceler la présence d'acide isobutyrique dans le produit d'oxydation

Dans cette expérience, on a négligé d'isoler les acides bibasiques et filtré le produit d'oxydation après l'avoir décoloré. La portion filtrée alcaline a été exactement neutralisée par l'acide sulfurique étendu et évaporée à siccité. Le résidu a été repris plusieurs fois par l'alcool bouillant, pour extraire les sels acides gras, et les portions filtrées alcooliques ont été évaporées. Le résidu a été pesé, traité par la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu pour mettre en liberté l'acide isobutyrique et la solution obtenue a été soumise à la distillation. La portion distillée acide a été exactement neutralisée par du lait de chaux et évaporée.

Le sel de calcium ainsi obtenu, dissous dans une quantité aussi petite que possible d'eau froide, a donné une solution qui ne s'est pas troublée à chaud, preuve d'absence de butyrate de chaux normal. La solution a de nouveau été évaporée, le résidu a été séché à 110° et analysé.

	C. .	33,81 %	H. .	5,30 %	Ca. .	18,22
Théorie $C^8H^{14}O^4Ca$. .	C. .	44,86 »	H. .	6,54 »	Ca. .	18,69

Il résulte de ces nombres que le résidu en question présentait un mélange de sels calciques d'acides gras qui pouvait aussi renfermer de l'isobutyrate de chaux.

Fusion avec la potasse de l'acide γ-δ-isocténique

Dans l'espoir d'arriver à démontrer avec certitude la présence d'acide isobutyrique parmi les produits de dédoublement de l'acide isocténique, nous avons fondu une certaine quantité de celui-ci avec de la potasse caustique dans un creuset d'argent. La masse fondue a été reprise, après refroidissement, par l'eau, la solution a été neutralisée par l'acide sulfurique et évaporée à siccité. Le résidu a été traité par de l'alcool fort pour dissoudre les sels organiques, et la solution alcoolique a été évaporée. Le résidu a été décomposé par la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu, la solution obtenue a été soumise à la distillation et la portion distillée a été neutralisée par du lait de chaux et évaporée.

Analyse	Ca	21,89 %; 21,61 %
Isobutyrate de chaux	Ca	18,69 »
Propionate de chaux	Ca	21,50 »

Le résultat du dosage du calcium montre que le résidu analysé pouvait être constitué par un mélange de sels calciques d'acides gras, mais qu'il pouvait aussi être formé par du propionate de chaux pur. La présence de l'acide propionique parmi les produits de dédoublement de l'acide isocténique aurait une certaine importance pour la détermination de la constitution de notre acide. C'est pourquoi nous avons fait une expérience spéciale dans le but de déterminer si le résidu en question était formé

(1) *Ann. d. chem.*, t. CCXIX, p. 240.

par du propionate de chaux pur ou par un mélange de sels calciques d'acides gras. A cet effet, le résidu a été décomposé par la moitié de la quantité théorique d'acide oxalique, la portion filtrée a été acidulée, soumise à la distillation, et la portion distillée a été neutralisée exactement par du lait de chaux et évaporée. Si nous avions affaire à du propionate de chaux pur, la moitié du résidu initial et le résidu obtenu en dernier lieu devraient renfermer la même proportion de calcium. Mais l'analyse n'a pas confirmé cette supposition.

Résidu initial	Ca	22,96 %; 22,73 %
Deuxième résidu	Ca	20,09 »
Propionate de chaux	Ca	21,5 »

Il en résulte que le produit de fusion de l'acide isocténique est constitué également par un mélange d'acides gras volatils parmi lesquels peut se trouver aussi l'acide isobutyrique.

Dégradation de l'isolactone

Dans le produit de fusion de l'isolactone avec la potasse caustique, nous avons cherché en vain à déceler la présence d'acide malonique, d'acide succinique et d'acide glutarique.

Pour oxyder notre lactone, nous l'avons toujours transformée en sel potassique de l'oxacide correspondant, en la traitant par la quantité nécessaire d'une solution normale et chaude de potasse caustique. La solution, bien refroidie, a été traitée par une solution à 5 % de permanganate de potasse jusqu'à coloration rouge persistante. Le produit d'oxydation alcalin a été épuisé par l'éther, pour éliminer les produits accessoires formés en petite quantité, décoloré, acidulé et traité par un courant gazeux d'anhydride sulfureux jusqu'à complète dissolution du bioxyde de manganèse.

La solution limpide et incolore a été épuisée par l'éther, le dissolvant a été chassé et le résidu acide a été séché dans le vide sur de la potasse caustique solide, pour éliminer les acides gras volatils. De cette manière, on a obtenu un sirop épais qui ne manifestait aucune tendance à cristalliser. Ce sirop a été neutralisé par du lait de chaux et la solution a été filtrée et évaporée. Le résidu se dissout dans une petite quantité d'eau, mais se précipite de nouveau en partie par l'addition d'alcool à cette solution. Par ce moyen, on a pu isoler deux sels calciques, dont l'un, soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool, contient 17,43 % Ca; l'autre, soluble dans l'eau et l'alcool et formant le principal produit d'oxydation, comme il a été mentionné plus haut, était le β-oxyisovalérianate de calcium. La solution aqueuse de ce sel donne, après dessiccation, une masse gommeuse, qui finit par se résoudre en une poudre blanche, étant abandonnée pendant longtemps dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Cette poudre renferme encore de l'eau, ainsi qu'il résulte de l'analyse suivante :

	C. .	32,32 %	H. .	7,02 %	Ca. .	11,60 %
Théorie $C^{10}H^{18}O^{6}Ca + 5H^{2}O$. .	C. .	32,96 »	H. .	7,69 »	Ca. .	11,00 »

Par dessiccation à 105° jusqu'à poids constant, le sel calcique perd toute son eau :

	C . .	43,79 %	H . .	6,49 %	Ca . .	14,32 %
Théorie $C^{10}H^{18}O^{6}Ca$ . .	C . .	43,79 »	H . .	6,57 »	Ca . .	14,59 »

Ces nombres montrent que le produit analysé était un sel d'un acide $C^{15}H^{10}O^{3}$. Le sel $C^{10}H^{14}O^{6}Ca$ d'un acide $C^{5}H^{8}O^{3}$ (acide lévulinique) ne contiendrait que 5,18 % d'hydrogène. D'ailleurs, l'oxyisovalérianate de chaux agit à froid, comme le lévulinate de chaux, avec l'iode et la potasse caustique en formant de l'iodoforme.

Action des agents déshydratants sur le sabinol

Sous l'action des agents déshydratants, le sabinol se transforme en un hydrocarbure bouillant à 175°. Comme agents déshydratants, nous avons employé du chlorure de zinc et de l'anhydride acétique. Dans ce dernier cas, l'hydrocarbure a été obtenu comme produit accessoire assez désagréable, car nous avions en vue d'obtenir l'éthérification du sabinol par l'anhydride acétique.

Le meilleur moyen de transformer le sabinol en hydrocarbure consiste à le chauffer pendant peu de temps avec une solution alcoolique à 10 % d'acide chlorhydrique. En faisant distiller le produit de la réaction, on arrive facilement à isoler une fraction principale bouillant à 175° et formée par un hydrocarbure en $C^{10}H^{14}$:

Analyse	C. . . .	89,10 %	H. . . .	10,79 %
Théorie $C^{10}H^{14}$. . .	C. . . .	89,55 »	H. . . .	10,45 »

Cet hydrocarbure n'est autre chose que le p-cymène, car il est facile de le transformer par oxydation au moyen de permanganate de potasse en acide p-oxyisopropylbenzoïque. fusible entre 155 et 156°.

Ayant administré du sabinol à des cobayes, M. le docteur Hildebrandt a trouvé, dans les urines des animaux en expérience, des dérivés de l'*acide glucuronique*. Le dédoublement de ces dérivés par l'acide chlorhydrique à 10 % a fourni un liquide huileux soluble dans l'eau et que M. Hildebrandt a bien voulu nous transmettre. La distillation de ce liquide a donné, à côté de produits à points d'ébullition élevés, un hydrocarbure en $C^{10}H^{14}$ et bouillant entre 175 et 178°.

Analyse	C. . . .	89,07 %	H. . . .	10,26 %
Théorie $C^{10}H^{14}$. . .	C. . . .	89,85 »	H	10,45 »

Cet hydrocarbure était aussi du p-cymène. Oxydé par le permanganate d'après la méthode de Wallach, il s'est de nouveau transformé en acide p-oxyisopropylbenzoïque, fusible entre 155 et 156°. L'identité de l'hydrocarbure a pu aussi être établie par voie physiologique; car, administré à des cobayes, il a reparu dans les urines à l'état d'acide p-cuminique.

Il résulterait de ces expériences que, dans l'organisme animal, le sabinol se couple avec l'acide gluco-

ronique, sans subir une transformation profonde, et est éliminé par les reins sous forme de dérivé de cet acide. Lors du dédoublement de ce dérivé par l'acide chlorhydrique, il y a d'abord régénération du sabinol et transformation de celui-ci en p-cymène.

III. — Les acides

Les lessives résultant de la saponification de l'essence de sabine sont encore souillées, après l'élimination des portions volatiles dans un courant de vapeur, de petites quantités de résine qu'elles tiennent en suspension. Filtrées et épuisées par l'éther, les lessives purifiées ont été fortement acidulées par l'acide sulfurique et épuisées par l'éther. L'évaporation de l'extrait éthéré fournit une quantité notable d'acides, dont la portion principale est constituée par l'acide acétique. Pour isoler les acides à point d'ébullition plus élevé, dont la présence avait déjà été constatée antérieurement, le mélange d'acides a été traité par l'eau pour dissoudre l'acide acétique. Mais il est préférable de soumettre directement le mélange d'acides à la distillation fractionnée, surtout en raison de la solubilité appréciable dans l'eau des acides à point d'ébullition élevés. La petite quantité d'acides que j'ai pu isoler ne m'aurait certainement pas permis d'en étudier la nature, si M. Kelle, de Leipzig, n'avait pas mis à ma disposition une quantité considérable d'acides extraits de l'essence de sabine.

De ce mélange d'acides, j'ai pu isoler, à côté de l'acide acétique, une petite quantité d'un acide liquide bouillant à 255° et une quantité encore plus petite d'un acide solide bouillant vers 260°. L'analyse de l'acide liquide, son titrage et l'analyse du sel de magnésium ont montré qu'on avait affaire à un acide bibasique $C^{20}H^{36}O^5$.

	C. . . .	67,47 ; 67,31 °/₀	H. . . .	10,6 ; 10,68 °/₀
Théorie $C^{20}H^{36}O^5$:	C. . . .	67,41 —	H. . . .	10,11 —

0,1122 gr. d'acide ont exigé 6,48 cc. d'alcali décinormal pour être neutralisés. Théorie : 6,33 cc.

Si l'on neutralise *exactement* l'acide par un alcali et qu'on traite la solution par le chlorure de magnésium en solution jusqu'à trouble persistant, il cristallise au bout d'un certain temps un sel de magnésium en belles lamelles, qui, séchées dans le vide, renferment 6,65 °/₀ de magnésium. Théorie, $C^{20}H^{34}O^5$ Mg : 6,35 °/₀.

Les portions du mélange d'acides distillant au-dessus de 260° se solidifient en majeure partie par le refroidissement. Séché sur une plaque de porcelaine dégourdie et recristallisé dans l'alcool ou dans l'eau, l'acide solide peut être obtenu à l'état pur. Il fond alors à 161°. La petite quantité d'acide que j'avais entre les mains n'a suffi que pour une analyse et un titrage. D'après les résultats obtenus, cet acide serait tribasique.

	C. . . .	53,79 °/₀	H. . . .	4,99 °/₀
Théorie $C^{14}H^{16}O^8$:	C. . . .	53,84 »	H. . . .	5,13 »

0,052 gr. d'acide titré avec une solution décinormale d'alcali jusqu'à réaction ont été exigé 4,8 cc. Un acide tribasique devait exiger 5,00 cc. d'alcali décinormal.

J'espère pouvoir publier prochainement les résultats de nouvelles recherches que j'ai instituées sur l'essence de sabine. Je n'attacherai surtout à caractériser et à identifier le terpène qu'elle renferme, ainsi que ses autres parties constitutives.

Méthodes générales d'analyse des essences d'Hespéridées.

Par MM. **A. Soldaini** et **E. Berté**.

(*L'Orosi*, vol. XXII, fascicule 9).

La loi sur les falsifications des essences étant restée lettre morte, le commerce sent plus impérieusement que jamais la nécessité de posséder des méthodes analytiques exactes et sûres, d'autant plus qu'une industrie nouvelle a vu le jour dans les régions productrices d'essences. Cette industrie nouvelle a pour objet la préparation de dérivés des essences ; elle a déjà acquis une certaine importance, et il est à prévoir qu'elle est appelée à un grand avenir. Or, la fabrication de dérivés laisse nécessairement des produits résiduaires secondaires, qui se prêtent merveilleusement à l'adultération des essences. Déjà Schimmel (1) avait appelé l'attention sur cette nouvelle voie ouverte aux falsificateurs, et personne ne pourra nier l'importance qu'acquiert, dans ces conditions, la détermination du citral, en vue d'établir certaines limites entre lesquelles peuvent osciller les composants naturels d'une essence.

La méthode que nous avons indiquée antérieurement, très favorablement accueillie par la critique, est simple et exacte, et permet de tirer des conclusions certaines des données analytiques. C'est avec plaisir que nous avons constaté que Schimmel la remet en honneur, à la suite d'un travail fort intéressant de Tiemann, travail dans lequel l'auteur confirme notre manière de voir, à savoir que, dans certaines conditions, le bisulfite fixe *toute l'aldéhyde* de l'essence. En pesant la quantité ou mesurant le volume de la fraction non aldéhydique, on aura un procédé de dosage *indirect* suffisamment exact, procédé permettant d'évaluer la proportion d'aldéhydes que renferme l'essence de citron (citral et citronellal).

Mais qu'il nous soit permis d'insister sur l'adoption d'une méthode *directe* que nous avons déjà indiquée antérieurement, et, pour la faire mieux connaître, nous croyons utile de décrire, avec plus de détails, l'appareil employé, la manière de s'en servir, nous proposant, en même temps, d'étudier l'in-

(1) *Berichte*, 1899.

fluence exercée sur les résultats par quelques adultérants des essences, tels que le limonène, l'essence de térébenthine, un mélange d'essences de térébenthine et d'oranges, les huiles minérales, etc.

Pour pouvoir se prononcer avec certitude sur la pureté d'une essence, il convient de connaître les proportions relatives de ses composants naturels, ce qui n'est pas toujours aisé à déterminer à cause des lacunes dans la loi et à cause des progrès réalisés par l'industrie des essences. Certes, on ne doit entendre sous le nom d'essence pure que le produit pur provenant de fruits, mais pour pouvoir déterminer la pureté d'une essence, il faut posséder une méthode analytique combinée. Il faut notamment identifier les principaux composants (citral, citronellal, éther linalylacétique, alcool linalylique), faire, en d'autres termes, l'analyse qualitative du résidu de la distillation, dans lequel restent les principes les plus importants au point de vue du parfum, principes dont la nature n'est qu'imparfaitement connue. C'est ainsi que Gildemeister et Stephan (1) assignent à l'essence de mandarines produite à Messine les constantes suivantes : densité à 15° : 0,855 ; pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = + 69°54'$ à 16° ; point d'ébullition : 175°-179°, la portion bouillant à 175-177° ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ = 76°,45' et donnant naissance à un tétrabromure fondant à 104-105°. Le résidu de la distillation, très minime, est constitué par du citral, ce qui confirme les recherches antérieures de Schimmel (2), qui avait trouvé, pour l'essence de mandarines, un pouvoir rotatoire de + 70°,00'. En février 1898, Berté avait examiné une essence qui lui avait été remise comme étant de l'essence de mandarines, et il avait trouvé les chiffres suivants :

Rotation directe	+ 79°,40'	à 13°C.
» du distillat	+ 82°,50'	
» du résidu	+ 74°,40'	
Point d'ébullition	171°-175°	

L'essence d'oranges amères étant généralement employée à la falsification de l'essence de mandarines, Berté avait conclu à la présence d'environ 40 % de matières étrangères, et le propriétaire avait fini par avouer.

Il est donc de toute nécessité d'établir certaines limites, de définir les rapports entre les principaux constituants d'une essence, d'autant plus qu'avec les lois actuellement en vigueur les différents laboratoires municipaux sont fréquemment en désaccord. Voici, à ce sujet, un certain nombre de données, basées sur un très grand nombre d'analyses et une expérience de plusieurs années.

I. — Essence de citron

a) Densité à 15° C : peut osciller entre 0,854 et 0,860 ;

b) Pouvoir rotatoire : ne doit pas être inférieur à + 56°,00' dans le tube de 100 millimètres et à 20° C, ni supérieur à 66°00'.

Lorsqu'on observe une rotation directe inférieure à 56°00', il faut tenir compte de la plus ou moins bonne conservation de l'essence, de son lieu d'origine ; il faut rechercher si l'essence n'a pas été produite à l'aide de fruits assez mûrs et altérés qui avaient été conservés dans des caisses, etc., parce que tous ces facteurs peuvent abaisser considérablement le pouvoir rotatoire ;

c) *La teneur en citral ne doit pas être inférieure* à 6,50 cc. par 100 grammes d'essence, *à moins qu'il* ne s'agisse de récoltes exceptionnelles ou de certaines contrées. Dans ce cas, les chiffres doivent être fixés par chacun des laboratoires municipaux ;

d) Distillation fractionnée : les premiers 10 centimètres cubes de 20 centimètres cubes d'essence, distillant sous pression réduite (environ 10-20 millimètres) ne doivent pas avoir un pouvoir rotatoire inférieur à celui de l'essence elle-même ;

e) Point d'ébullition : doit être de 171-172°, sous pression réduite (30-40 millimètres) ;

f) Essence d'oranges : une goutte d'essence traitée par 15-20 gouttes de chloroforme bromé ne doit pas donner naissance à une coloration jaune. De plus, le bisulfite de sodium ne doit produire qu'un précipité blanc cristallin, et non un précipité jaune.

II. — Essence de bergamote

a) Densité à 15° C : oscille entre 0,882 et 0,886 et est ordinairement de 0,881-0,885 ;

b) Pouvoir rotatoire : entre + 8°00' et + 20°00', à 20° et dans le tube de 100 millimètres. Oscille généralement entre 12°00' et 18°00' ;

c) Ether linalylacétique : ne doit pas être inférieur à 34 grammes pour 100 grammes d'essence, à moins qu'il ne s'agisse de récoltes exceptionnelles, de fruits avariés ou verts, etc. L'éther varie ordinairement entre 35 et 42 grammes, et exceptionnellement une récolte avait produit des essences contenant 44 et même 45 % d'éther. Quoiqu'il eu soit, en tenant compte des cas exceptionnels, une teneur supérieure à 34 % indique une addition d'autres essences ; mais une teneur inférieure à 34 % doit faire exclure la présence d'autres essences, et surtout la présence de divers terpènes ;

d) Distillation fractionnée : les premiers 5 centimètres cubes d'une prise d'essai de 15 centimètres cubes, distillés sous pression réduite (20-30 millimètres) doivent avoir une rotation deux fois et demie supérieure à la rotation directe ; les 9,5 cc. distillant ensuite sont inactifs ou presque inactifs ;

e) Point d'ébullition : 69° C, au commencement de la distillation, sous pression réduite (20-30 millimètres) ;

f) Résidu fixe au bain-marie : l'évaporation de 4-5 grammes d'essence ne doit pas laisser un résidu supérieur à 6 % et inférieur à 5 % ;

---

(1) *Arch. d. Pharm.*, 1897, 582.
(2) *Ber.*, 1891, 52.

g) Solubilité dans l'alcool à 90 %₀ : un demi-volume d'alcool doit donner naissance à un liquide limpide et clair, qui ne doit pas être altéré par une nouvelle addition d'alcool

h) Matières insolubles non saponifiables : doivent être complètement absentes ;

i) Réactif de Schiff (aldéhydes) : après une demi heure aucune coloration ou une coloration à peine perceptible. La formation d'une coloration subite et atteignant son maximum d'intensité au bout d'un quart d'heure indique la présence de l'essence de citron. Dans ce cas, on peut déterminer l'aldéhyde dans la deuxième fraction distillée, c'est-à-dire dans les 9,5 cc. qui passent après la séparation de la première faction.

III. — Essence d'oranges

a) Densité à 15° C : oscille entre 0,847 et 0,853 ;

b) Pouvoir rotatoire à 20° C : oscille entre 96°00' et 98°00' ;

c) Distillation fractionnée : la rotation du distillat est toujours supérieure de 1°00' à la rotation directe, plus souvent de 2°00' et même de 3°00'. Le distillat doit être neutre au réactif de Schiff ;

d) Réactif de Schiff : légère coloration ;

e) Point d'ébullition : 79-81°, sous pression réduite (20-30 millimètres) et 173-174 à la pression ordinaire.

La détermination des différentes constantes dont il a été question doit être complétée d'un examen qualitatif, seul susceptible de confirmer ou d'infirmer la présence de certains constituants. Tout d'abord, il faut faire l'examen des caractères organoleptiques qui sont de la plus haute importance et on ne doit jamais négliger de voir la manière dont se comportent les essences vis-à-vis de certains réactifs : chloroforme bromé, bisulfite de sodium, réactif de Schiff, acide nitrique fumant, etc.

Ce dernier, détruisant complètement les essences, permet de déceler la présence d'huiles minérales.

Nous nous bornerons à la description détaillée des trois opérations principales suivantes :

1° Dosage du citral (surtout pour l'essence de citron) ; 2° dosage de l'éther (surtout pour l'essence de bergamote) ; 3° dosage du résidu fixe au bain-marie (essence de bergamote).

I. — Dosage du citral

Il faut avoir recours au bisulfite de potassium plutôt qu'au bisulfite de sodium, et, pour avoir des résultats comparables, il est nécessaire d'opérer toujours dans les mêmes conditions. On prélève, à une température déterminée et au moyen d'une pipette divisée en quarts de centimètres cubes, exactement 5 centimètres cubes d'essence de citron qu'on laisse couler dans un petit ballon distillatoire d'environ 100 centimètres cubes de capacité. Le col de ce ballon a le même diamètre que la pipette. Il possède, en outre, une tubulure latérale recourbée vers le haut à angle droit et fermée au moyen d'un petit tube en caoutchouc muni d'une pince à vis. On introduit dans le ballon 25 centimètres cubes d'une solution saturée de bisulfite de potassium contenant un léger excès d'anhydride sulfureux, et ceci fait, on relie le col du ballon à la pipette renversée. On agite le contenu du ballon, de manière à obtenir une émulsion, et on chauffe au bain marie bouillant, pendant 10 minutes, tout en agitant constamment. On laisse refroidir, et on chauffe de nouveau, pendant 5 minutes. On laisse alors refroidir, définitivement, et il ne reste plus qu'à mesurer le volume de la couche huileuse surnageante. A cet effet, on surmonte le tube latéral d'un petit entonnoir, par lequel on verse dans le ballon, par petites portions à la fois, une quantité d'eau suffisante pour faire arriver la couche huileuse dans la portion graduée de la pipette. Par de petits coups secs, on réunit à la partie principale les gouttelettes huileuses qui auraient pu rester attachées aux parois du ballon. On fait alors la lecture, et la différence entre les 5 centimètres cubes employés et le volume observé, différence divisée par 2, représente le volume d'aldéhyde fixée par le bisulfite de potassium pour 100 parties en volume d'essence de citron.

En présence d'une certaine quantité d'essence de térébenthine, le liquide aqueux reste plus ou moins opalescent même après 12 heures. Lorsque l'essence de citron contient de l'essence d'oranges et de la térébenthine, le bisulfite de potassium provoque la formation d'un précipité jaune orangé plus ou moins volumineux. Ce précipité ne se forme qu'en présence de 2 %₀ d'essence d'oranges.

II. — Dosage de l'éther linalylacétique

On fait bouillir au bain-marie, pendant 10-15 minutes, 1,5 gr. d'essence, contenus dans un ballon de 100 centimètres cubes de capacité surmonté d'un réfrigérant ascendant, avec 10 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale

Après complet refroidissement, on ajoute une petite quantité d'alcool à 80 %₀, et on détermine l'excès d'alcali par l'acide sulfurique demi-normal en présence de phénolphtaléine comme indicateur. La différence, multipliée par 0 09775 (poids moléculaire de l'éther linalylacétique = 195) donne la quantité d'éther contenue dans la prise d'essai. On l'exprime en unités %₀.

III. — Dosage du résidu fixe au bain-marie

On évapore au bain marie 2-5 grammes d'essence de bergamote, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus d'odeur aromatique. Le résidu oscille entre 5 et 6 %₀. S'il est plus fort, il peut indiquer la présence de graisses, d'huiles, d'essence de térébenthine, d'huiles minérales ; s'il est plus faible, on doit soupçonner la présence de résidus de la distillation de l'essence de bergamote, de limonène, d'essence d'oranges.

En résumé donc, l'analyse des essences comporte les opérations suivantes : 1° caractères organoleptiques ; 2° densité ; 3° pouvoir rotatoire ; 4° recherches des aldéhydes ; 5° distillation fractionnée ; 6° point d'ébullition ; 7° dosage des aldéhydes (citral-citronellal) ; 8° dosage de l'éther linalylacétique (saponification) ; 9° dosage du résidu fixe au bain-marie ou du résidu de la distillation à 135-136°, sous pression réduite (20 millimètres).

Sur l'acétal du citronellal.

Par **M. C. Harries.**

(*Berichte d. d. Chem. Ges.*, xxxii, p. 857.)

Le citronellal peut être acétalisé, soit par la méthode de Fischer (1), soit par celle de Claisen (2). Mais étant donné l'altérabilité de cet aldéhyde, c'est la dernière méthode qui est préférable.

I. — 8 grammes de citronellal purifié d'après Tiemann, par l'intermédiaire de son composé bisulfitique, ont été abandonnés pendant huit jours à la température ordinaire avec une solution à 1 °/₀ d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique. Obtenu : 5,8 gr. de diméthylacétal bouillant entre 108 et 112° à 12 millimètres de pression, avec un rendement de 56 °/₀ de la théorie.

II. — 26 grammes de citronellal pur, abandonnés pendant huit jours avec le chlorhydrate de l'éther formidique, ont fourni 27,5 gr. de diméthylacétal bouillant entre 108 et 112° à la pression de 12 millimètres. Rendement, 81 °/₀ de la théorie.

L'acétal diméthylique du citronellal

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ \quad \quad C : CH.\ CH^2.\ CH^2.\ \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.\ CH^2.\ CH(OCH^3)^2 \\ CH^3 \diagup \end{matrix}$$

purifié par distillation fractionnée, bout entre 110 et 112° à 12 millimètres de pression et présente un liquide limpide et très réfringent, doué d'une faible odeur aromatique et ayant une densité de 0,885 à 11°,5. Il décolore instantanément le brome en solution dans le sulfure de carbone et fixe les éléments de l'acide bromhydrique.

Analyse. — 0,1976 gr. de substance purifiée ont donné 0,5183 CO^2 et 0,2104 H^2O.

	C. . . .	71,54 °/₀	H. . . .	12,00 °/₀
Théorie $C^{12}H^{24}O^2$:	C. . . .	72,00 »	H. . . .	12,00 »

L'auteur a également préparé l'acétal diéthylique du citronellal. Il a aussi étudié l'acétalisation du citral. Les résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

Sur les deux formes stéréochimiques du citral.

Par **M. Ferd. Tiemann.**

[Travail terminé et publié par M. M. Kerschbaum.]

(*Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, xxxii, p. 877.)

En s'appuyant sur une étude approfondie des semicarbazones du citral, Tiemann (3) a fait ressortir que le citral — qu'il soit de provenance naturelle ou préparé artificiellement d'un alcool terpénique — fournit toujours deux semicarbazones, l'une fusible à 164°, l'autre à 171°. Toutes les semicarbazones décrites antérieurement et ayant des points de fusion différents, n'étaient que des mélanges de ces deux semicarbazones. Tiemann a montré en outre que les conclusions de Barbier et Bouveault (4) relatives à l'existence de trois citrals isomères, de même que l'assertion de Stiehl (5) relative à l'essence de lemongras — qui se composerait de trois aldéhydes isomères : aldéhyde citriodorique, géranial et allolemonal — étaient basées sur des observations erronées.

Il résulte des recherches de Tiemann que les deux semicarbazones fusibles à 164 et 171° ne dérivent pas de deux aldéhydes isomères de constitution, mais appartiennent aux deux modifications stéréochimiques qui correspondent à la formule du citral proposée par Tiemann et Schmidt (6) :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ \quad \quad C : CH.\ CH^2,\ CH^2.\ \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} : CH.\ COH \\ CH^3 \diagup \end{matrix}$$

Par conséquent, chaque citral est formé par un mélange de ces deux isomères stéréochimiques (7).

Tiemann (8) a réussi à isoler à l'état à peu près pur et à étudier la modification du citral qui fournit la semicarbazone fusible à 164°. Il l'a désignée sous le nom de « citral *a* ». Par contre, le « citral *b* » qui correspond à la semicarbazone fusible à 171°, n'a pu être étudié qu'à l'état de mélange contenant 70 °/₀ environ de ce corps.

Tandis que Bouveault (9) reconnaît le bien fondé des conclusions de Tiemann, Stiehl (10) maintient sa manière de voir et s'attribue d'une manière tout à fait injustifiée le mérite d'avoir le premier démontré l'existence de deux modifications stéréochimiques du citral : il déclare aujourd'hui que son aldéhyde citriodorique et le géranial sont deux formes stéréochimiques, sans apporter la moindre preuve expéri-

(1) *Berichte*, t. XXXI, pp. 545 et 1980. — (2) *Berichte*, t. XXXI, p. 3306. — (3) *Berichte*, t. XXXI, p. 3330.
(4) *Compt. rend.*, t. CXXI, p. 1159, t. CXXII, p. 84. — (5) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LVIII, p. 51.
(6) *Berichte*, t. XXVIII, p. 2126. — (7) Voir aussi : Barbier et Bouveault, *Compt. rend.*, t. CXXII, p. 844.
(8) *Berichte*, t. XXXII, p. 115. — (9) *Bull. soc. chim.*, 1899, t. IX, p. 423.
(10) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LII, p. 497.

mentale à l'appui de ses dires. Les deux formes se transformeraient l'une dans l'autre d'une manière tellement facile que tous les dérivés préparés en solution acide seraient des dérivés du géranial, tandis que ceux obtenus en solution alcaline seraient des dérivés de l'aldéhyde citriodorique. Stiehl cherche à sauver son « allolemonal », auquel il attribuait antérieurement une activité optique, en l'identifiant avec le « citral *b* » de Tiemann, mais il lui assigne en même temps une autre formule de constitution.

En réalité, les trois aldéhydes de Stiehl ne sont, comme le montrent les expériences décrites plus loin, autre chose que des mélanges de « citral *a* » et de « citral *b* ». L'activité optique du prétendu allolemonal est due à la présence de terpènes optiquement actifs qui souillent le produit.

Le fait que, pour étudier le citral *b*, Tiemann n'avait pu se servir que d'un mélange contenant environ 70 % de ce citral et 30 % de citral *a*, ne saurait être valablement invoqué contre ses conclusions, surtout étant donné les rendements de 50 à 60 % qu'il avait obtenus en produits de transformation du citral *b*. Toutefois, il a paru désirable de combler cette lacune. Les recherches instituées à cet effet ont été pleinement couronnées de succès, et les conclusions de Tiemann ont été confirmées d'une manière tout à fait probante. Le citral a pu être séparé quantitativement en ses deux composants, ce qui écarte définitivement l'hypothèse de l'existence d'un troisième aldéhyde dans l'essence de lemon-grass. Le « citral *b* » a été obtenu à l'état aussi pur que le « citral *a* » et sa constitution a été établie d'une façon qui est à l'abri de toute contestation possible.

Le « citral *a* » et le « citral *b* » fournissent tous les deux de l'acétone et de l'acide lévulinique sous l'action du permanganate de potasse et de l'acide chromique, et se transforment sous l'action de la potasse, suivant la méthode Verley, en méthylhepténone et aldéhyde acétique. Il ne peut donc plus subsister aucun doute quant à la position de la double liaison dans les deux modifications. Toutes les deux répondent à la formule de constitution :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C : CH.\ CH^2.\ CH^2.\ \overset{+}{C}(CH^3) : CH.\ CHO$$

Les différences observées s'expliquent suffisamment par l'isomérie stéréochimique déterminée par la double liaison (marquée par +).

Le « citral *b* » se transforme quantitativement en la semicarbazone fusible à 171° et donne avec l'acide cyanacétique un produit de condensation fusible à 95°.

Le « citral *a* » et le « citral *b* » se comportent avec le bisulfite de soude d'une manière tout à fait identique. Tous les deux fournissent des composés cristallins normaux dont ils peuvent être mis en liberté, soit par l'action de la soude caustique, soit par celle du carbonate de soude. Tous les deux se transforment quantitativement, sous l'influence du sulfite de soude et du bicarbonate de soude, en acides sulfonés instables dont la soude caustique régénère les aldéhydes.

Lors de ce dédoublement des acides sulfonés, les deux modifications se transforment partiellement l'une dans l'autre, de telle sorte que, dans ce cas, il n'est plus possible de récupérer à l'état pur l'un des deux aldéhydes mis en opération : on obtient toujours des mélanges dont les semicarbazones sont fusibles entre 135 et 140°.

La transformation partielle du « citral *a* » en « citral *b* » et inversement se produit aussi lors du dédoublement des semicarbazones. Celui-ci peut être opéré avec un rendement de 70 % et sans formation de cymol, en chauffant les semicarbazones dans un courant de vapeur avec de l'anhydride phtalique. Le citral régénéré des semicarbazones pures, fusibles à 164 et 171°, fournit de nouveau, dans les deux cas, le mélange de semicarbazones fusible à 135° environ.

La pseudoïonone possède deux doubles liaisons qui peuvent déterminer une cis-isomérie et une trans-isomérie :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C : CH.\ CH^2.\ CH^2.\ \overset{+}{C}(CH^3) : CH.\ CH \overset{+}{:} CH.\ CO.\ CH^3$$

Une pseudoïonone répondant à cette formule de constitution peut donc se présenter sous quatre formes stéréochimiques, et la pseudoïonone préparée avec le citral ordinaire peut être un mélange de ces quatre isomères possibles. L'existence de deux de ceux-ci est déterminée par l'isomérie stéréochimique du citral lui-même. Tiemann (1) se rendait compte de cette possibilité lorsqu'il disait : « La pseudoïonone se comporte avec la semicarbazide exactement comme le citral. Dans un cas comme dans l'autre, on obtient toujours un mélange de semicarbazones isomères ». On n'a pu retirer par recristallisation de ce mélange qu'une petite quantité d'une semicarbazone fusible à 142°, mais la pseudoïonone préparée avec du citral *a* pur a fourni cette semicarbazone en quantités considérables. Par contre, le citral *b* pur donne une pseudoïonone dont la semicarbazone fond entre 143 et 144° et diffère de la semicarbazone fusible à 142°. Le mélange de ces deux semicarbazones se comporte exactement comme celui obtenu avec la pseudoïonone ordinaire et dont le point de fusion varie de 110 à 115°. Par recristallisation de ce mélange artificiel, on n'obtient que la semicarbazone fusible à 142°, tandis que celle fusible entre 143 et 144° reste dans la liqueur-mère. L'existence de deux autres formes de pseudoïonone n'a pu encore être démontrée jusqu'à présent.

---

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 844.

L'isomérie stéréochimique de la pseudoïonone n'a cependant aucune influence sur la transformation de celle-ci en ionone. De même que la pseudoïonone dérivant du citral *a* [1], celle préparée avec le citral *b* fournit, sous l'action de l'acide sulfurique étendu, un mélange d'ionone α et d'ionone β dans lequel la première prédomine, tandis que, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, elle se transforme en un mélange dans lequel c'est l'ionone β qui tient la première place. *La configuration stéréochimique de la pseudoïonone n'exerce par conséquent aucune influence sur la nature des produits de son inversion par l'acide sulfurique.*

CITRAL *b*

La modification *b* du citral qui fournit la semicarbazone fusible à 171°, a la propriété de se condenser avec l'acide cyanacétique moins rapidement que la modification *a* qui fournit la semicarbazone fusible à 164°. On peut tirer parti de cette propriété pour préparer le citral *b* à l'état pur en opérant comme il suit :

200 grammes de citral extraits de l'essence de lemon-grass, soit au moyen du bisulfite de soude, soit au moyen d'un mélange de sulfite et de bicarbonate de soude, sont agités avec 110 grammes d'acide cyanacétique, 40 grammes de soude caustique et 600 centimètres cubes d'eau jusqu'à complète dissolution. A la température ordinaire, la réaction s'accomplit en 3 minutes environ. La solution obtenue, on épuise *immédiatement* à deux reprises par l'éther, l'extrait éthéré est lavé à l'eau et évaporé. De cette manière, l'on obtient 7 à 8 °/₀ de citral qui possède les propriétés de la modification *b*. Les rendements sont très uniformes et sont les mêmes quel que soit le mode d'extraction du citral.

La méthode qui vient d'être indiquée permet aussi de se rendre compte de la teneur du citral *a* en citral *b*. Car, en acidulant et épuisant par l'éther la solution alcaline, on obtient avec un rendement théorique l'acide citralidènecyanacétique *a* fusible à 122°. Celui-ci ne renferme par conséquent que des traces d'acide citralidènecyanacétique *b* fusible à 94° et qui sera décrit plus loin.

Le citral *b* obtenu comme il vient d'être dit est soumis à la distillation dans un courant de vapeur et ensuite à la distillation fractionnée. Après deux opérations, la majeure partie du produit passait entre 102 et 104° (non corr.) à la pression de 12 millimètres.

Régénéré de son composé bisulfitique par l'action de la soude caustique ou du carbonate de soude, l'aldéhyde bouillait à la température de 102 à 104° et à la pression de 12 millimètres. Sa densité à 19° était de 0,888 ; $n_D = 1,49001$; $\alpha_D \pm 0°$.

Le point d'ébullition peu élevé du citral *b* (le citral *a* bout à la température de 110 à 112° à 12 millimètres de pression) s'accorde avec une observation de Barbier et Bouveault [2] qui ont obtenu avec la plus grande facilité la semicarbazone fusible à 171° en partant des fractions du citral à point d'ébullition peu élevé.

Le citral *b*, purifié soit par l'intermédiaire du bisulfite, soit par distillation fractionnée, a donné avec une solution de semicarbazide-acétate de soude une semicarbazone qui, après recristallisation, fondait à 171° et ne pouvait par conséquent contenir que des traces de la modification *a*.

Comme il a été mentionné plus haut, le dédoublement de cette semicarbazone fournit un mélange des deux formes stéréochimiques qui composent le citral ordinaire.

L'oxime du citral *b* se forme quantitativement lorsqu'on fait agir sur cet aldéhyde une solution alcoolo-aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de carbonate de soude. L'oxime bout entre 136 et 138° à la pression de 11 millimètres, c'est-à-dire à une température un peu inférieure à celle de l'ébullition de la citraloxime *a* (143 à 145° à 12 millimètres de pression).

Le citral *b* peut être transformé, suivant la méthode connue, en acide citrylidènenaphtocinchonique qui, recristallisé dans l'alcool, fond vers 200°.

Un mélange de cet acide et de celui préparé avec le citral *a* n'a pas laissé voir une dépression du point de fusion. Il est douteux que la différence stéréochimique des deux citrals trouve son expression dans ces deux dérivés.

ACIDE CITRALIDÈNECYANACÉTIQUE *b*

Agité pendant un certain temps avec l'acide cyanacétique en solution alcaline, le citral *b* s'y dissout. Le produit obtenu en acidulant et épuisant cette solution par l'éther cristallise immédiatement.

Il est difficile d'obtenir l'acide citralidènecyanacétique à l'état pur, vu qu'il est très soluble dans tous les dissolvants, sauf la ligroïne et l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il est plus aisément soluble dans la benzine que l'acide citralidènecyanacétique *a*. En faisant recristalliser le dérivé *b* dans la ligroïne, on obtient de jolies aiguilles réunies en faisceaux, mais celles-ci sont souillées d'une petite quantité de matière résineuse dont la présence a pour résultat l'abaissement du point de fusion de l'acide *b*. Le point de fusion est d'ordinaire situé aux environs de 84°. Par recristallisation fractionnée dans la ligroïne, l'acide citralidènecyanacétique *b* peut être obtenu en belles aiguilles jaunâtres fusibles entre 94 et 95°.

Analyse.	C. . .	71,01 °/₀	H. . .	8,12 °/₀	Az. . .	6,85 °/₀
Théorie $C^{13}H^{17}AzO^2$	C. . .	71,28 »	H. . .	7,76 »	Az. . .	6,39 »

La dégradation du citral *b* a été opérée de la manière décrite antérieurement. Oxydé d'abord par le permanganate de potasse et ensuite par l'acide chromique, l'aldéhyde fournit un bon rendement en *acétone*, caractérisée par transformation en sa p-bromphénylhydrazone fusible à 28°, et en *acide lévulinique* identifié à l'état de sa phénylhydrazone fusible à 108°.

Le dédoublement du citral *b* par le carbonate de potasse, d'après la méthode de Verley, a fourni plus de 50 °/₀ de méthylhepténone transformée en semicarbazone fusible entre 137 et 138°.

---

(1) *Berichte*, t. XXXII, p. 119.
(2) *Compt. rend.*, t. CXXI, p. 1159.

100 grammes de citral *b* condensés avec l'acétone d'après la méthode connue, ont donné plus de 60 % de *pseudoïonone brute*. Après purification la pseudoïonone avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition, 146 à 150 (non corr.) à 12 millimètres de pression ; densité, 0,898 à 18° ; n_D = 1,53446.

La semicarbazone brute préparée avec la pseudoïonone fondait à 120° environ. Mais, après plusieurs recristallisations dans l'alcool, le point de fusion est monté pour atteindre 143 à 144°. On arrive au même résultat, mais plus rapidement, en faisant cristalliser la semicarbazone d'abord dans la benzine, et ensuite dans l'alcool. Un mélange de cette semicarbazone et de celle fusible à 142° et préparée avec de la pseudoïonone dérivant du citral *a*, avait un point de fusion situé entre 115 et 120°. Ce mélange artificiel se comporte exactement comme le mélange de semicarbazones préparé avec la pseudoïonone ordinaire.

La semicarbazone fusible entre 143 et 144° diffère de celle fusible à 142° non seulement par sa forme cristalline, mais encore en ce qu'elle ne s'oxyde pas à l'air et reste blanche, tandis que l'autre semicarbazone prend aussitôt, sous l'action de l'air, une coloration jaune.

Analyse de la semicarbazone fusible entre 143 et 144° :

	C . . .	67,04 %	H. . . .	9,48 %	Az. . . .	16,99 %
Théorie $C^{14}H^{23}Az^2O$:	C . . .	67,47 »	H. . . .	9,24 »	Az. . . .	16,66 »

En faisant bouillir pendant 20 heures avec de l'acide sulfurique à 5 % la pseudoïonone décrite plus haut, on a obtenu un bon rendement en ionone dans laquelle l'ionone α, qui est le principal produit d'inversion, a été identifiée par transformation en sa p-bromophénylhydrazone fusible à 142°.

L'inversion de la pseudoïonone par l'acide sulfurique concentré a fourni 50 % d'ionone β caractérisée par sa semicarbazone fusible à 148°.

On voit que la pseudoïonone préparée avec le citral *b* se comporte à l'inversion exactement comme celle préparée avec le citral *a* et comme la pseudoïonone ordinaire.

En possession d'une méthode permettant de doser approximativement les deux modifications stéréochimiques dont se compose le citral, l'auteur a examiné un certain nombre de produits de provenance et de fabrication diverses au point de vue de leur teneur en citral *a* et citral *b*.

Essence de lemon-grass. — 100 grammes d'essence de lemon-grass ont été agités avec une solution alcaline d'acide cyanacétique jusqu'à complète dissolution, et la solution a été rapidement épuisée par l'éther. Evaporé, l'extrait éthéré a laissé 27 grammes d'essence.

La solution alcaline épuisée par l'éther a été acidulée et de nouveau épuisée par le même dissolvant. On a obtenu de cette manière 105 grammes d'acide citralidènecyanacétique qui fondait à 122° et correspondait à 73 grammes de citral *a*.

Les 27 grammes d'essence obtenus en premier lieu ont de nouveau été agités pendant 1 heure avec une solution alcaline d'acide cyanacétique. L'éther a extrait de ce mélange 19 grammes de substance exempte d'aldéhyde et formée par des terpènes et des alcools. L'acide isolé en acidulant et épuisant la solution alcaline par l'éther était l'acide citralidènecyanacétique *b* qui, après recristallisation dans la ligroïne, fondait à 84°. L'essence de lemon-grass contient par conséquent 73 % environ de citral *a*, 8 % environ de citral *b* et 19 % d'alcools et de terpènes. Il n'existe pas de troisième aldéhyde dans l'essence de lemon-grass.

Citral isolé en traitant par la soude le citral-bisulfite de soude. — Lorsqu'on agite le citralbisulfite de soude solide avec une solution de carbonate de soude et de l'éther, la majeure partie du citral est mise en liberté. Le reste du citral forme avec le sulfite de soude l'acide citraldihydrosulfonique qui n'est décomposé que par la soude caustique. Exemple : 200 grammes de citralbisulfite de soude solide, décomposés par le carbonate de soude et une grande quantité d'éther, ont fourni 71 grammes de citral. Traitée par la soude caustique, la solution aqueuse a donné une nouvelle portion de 12 grammes de citral.

Les 71 grammes de citral contenaient 7 % de citral *b*. Le citral préparé avec du géraniol, de même que le géranial de Stiehl débarrassé de ses impuretés, avaient la même composition.

Par contre, lorsqu'on décompose le citralbisulfite de soude solide dans les conditions indiquées par Tiemann (1) et qui conduisent au citral *a*, la majeure partie du citral *b* reste à côté du citral dans la solution aqueuse sous forme de citraldihydrosulfonate, tandis que l'éther n'extrait que du citral *a* apparemment pur.

Cependant le traitement à l'acide cyanacétique a montré que ce citral renfermait encore 2 à 3 % de citral *b*.

L'aldéhyde citriodorique de Stiehl, analysé par la méthode décrite plus haut, contenait 92 % de citral *a* et 8 % de citral *b*.

Essence de verveine. — Le travail publié récemment par Barbier sur le citral extrait de l'essence de verveine et qui, suivant cet auteur, serait différent de celui extrait de lemon-grass, nous a décidé à soumettre à l'analyse par notre méthode l'essence de verveine. Les expériences faites avec cette essence, qui provenait d'une source méritant confiance, seront décrites dans la note suivante.

L'essence de verveine provenant de Grasse contenait 26 % de citral. Celui-ci a été isolé soit par transformation en composé bisulfitique solide, soit par traitement au sulfite de soude-bicarbonate de soude. Il possédait les propriétés suivantes :

Point de fusion. . . .	111 à 113° (non corr.) à 15 millimètres de pression		
Densité	0,888 à 20° ;	n_D 1,48809 ;	α_D ± 0°.

La semicarbazone qui, à l'état brut, fondait à 140° environ, a fourni après plusieurs recristallisations un produit fusible à 171°.

30 grammes de citral extrait de l'essence de verveine ont été agités avec une solution alcaline d'acide

cyanacétique, et le mélange a été rapidement épuisé par l'éther. L'extrait éthéré a fourni 7 grammes de citral, dont la semicarbazone deux fois recristallisée fondait à 171° et qui, par conséquent, était formé en majeure partie par le citral *b*. En acidulant et épuisant par l'éther la solution alcaline, on a obtenu un rendement quantitatif en acide citralidènecyanacétique fusible à 122° et qui correspond au citral *a*.

Le citral extrait de l'essence de verveine se compose par conséquent de 17 à 20 °/₀ de citral *b* et de 80 °/₀ environ de citral *a*.

Sur les parties constitutives aldéhydiques de l'essence de verveine et sur la verbenone.

Par **M. M. Kerschbaum.**

(*Berichte d. d. Chem. Ges.*, XXXII, p. 885).

L'essence de verveine n'a été que très peu étudiée jusqu'à présent. Dans l'ouvrage de Gildemeister et Hoffmann : « Die ätherischen Oele », on trouve quelques indications sur l'origine de cette essence et sur l'examen de l'essence de verveine de différente provenance. D'après ces auteurs, la teneur en aldéhydes de l'essence est très variable, 28 à 35 °/₀. Dans un cas (Schimmel et Cie), la transformation de l'aldéhyde en acide citralidènenaphtocinchonique a montré qu'on avait affaire au citral.

Dernièrement, Barbier (1) obtenait par ébullition de l'essence de verveine 65 à 70 °/₀ d'un aldéhyde qui fournissait les mêmes produits de transformation que le citral et la citralsemicarbazone *b* fusible à 171°, mais dont l'oxime était différente de celle du citral. Comme il était probable que l'aldéhyde isolé par Barbier contenait aussi des produits non aldéhydiques ayant le même point d'ébullition que le citral, il m'a paru intéressant d'étudier par une autre méthode les aldéhydes de l'essence de verveine.

J'ai examiné deux essences différentes qui se trouvent dans le commerce et qui n'ont pas la même composition. Toutes les deux étaient parfaitement authentiques.

I. — Essence de verveine provenant de Grasse

L'essence, de couleur foncée et douée d'une odeur ressemblant à celle de l'essence de lemon-grass, a donné, après distillation dans un courant de vapeur, les constantes suivantes :

Densité à 17° : 0,903 ; α_D — 12°,30'.

Pour isoler l'aldéhyde, la méthode décrite par Tiemann (1) a été employée. 500 grammes d'essence de verveine ont été agités à la machine pendant deux jours avec 900 grammes de sulfite de soude, 350 grammes de bicarbonate de soude et 2 500 centimètres cubes d'eau. L'éther a enlevé à ce mélange 370 grammes d'une huile qui, comme l'a montré l'expérience, était exempte d'aldéhydes.

En décomposant la solution sulfitique par la soude caustique, on a obtenu 120 grammes d'un aldéhyde qui, purifié par distillation dans un courant de vapeur, possédait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition, 111 à 113° (non corrigé) à la pression de 15 millimètres ; densité, 0,888 à 20° ; n_D 1,48809 ; $\alpha_D \pm 0°$.

Ces nombres sont en complet accord avec ceux que fournit de citral extrait de l'essence de lemongrass.

La semicarbazone brute de cet aldéhyde fondait entre 135 et 140° ; mais après plusieurs recristallisations dans l'alcool son point de fusion est monté à 171°.

L'aldéhyde de l'essence de verveine fournit donc le même mélange de semicarbazones que le citral ordinaire, ce qui fait supposer que le citral de l'essence de verveine est formé par un mélange des deux modifications stéréochimiques décrites dans la précédente note. Mais, comme l'a déjà fait remarquer Barbier, le rendement en semicarbazone fusible à 171° était, dans ce cas, plus considérable que celui que l'on obtient en faisant recristalliser la semicarbazone préparée avec le citral ordinaire. Comme l'a montré l'analyse, ce fait est dû à ce que le citral de l'essence de verveine contient une proportion plus grande de citral *b*.

Suivant la méthode décrite antérieurement pour la séparation du citral *a* et du citral *b*, 30 grammes de citral ont été traités par une solution alcaline d'acide cyanacétique, et le mélange a été rapidement épuisé par l'éther.

L'éther a extrait 7 grammes d'une huile dont la semicarbazone était, après deux recristallisations, fusible à 171°. C'était donc le citral *b*

En acidulant la solution alcaline et épuisant par l'éther, on a obtenu 33 grammes d'acide citralidènecyanacétique *a* fusible à 122°.

L'oxime, préparée en traitant l'aldéhyde de l'essence de verveine par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude bouillait entre 147 et 149° à 14 millimètres de pression et était identique à l'oxime du citral. L'existence d'une oxime bouillant entre 119 et 120° à 10 millimètres de pression, n'a pu être démontrée.

L'essence de verveine examinée contenait par conséquent 26 °/₀ de citral et 74 °/₀ de terpènes et d'alcools Le citral était composé par un mélange de 17 à 20 °/₀ de citral *b* et de 80 à 83 °/₀ de citral *a*.

L'analyse du citral extrait de l'essence de verveine par l'intermédiaire du composé bisulfitique solide a donné les mêmes résultats. Les deux modifications stéréochimiques *a* et *b* s'y trouvaient dans la

---

(1) *Berichte*, t. XXXI, p. 3336.

proportion qui vient d'être indiquée. *La transposition du citral de l'essence de verveine lors de sa transformation en acide hydrosulfonique n'a pas lieu*, contrairement à ce qu'affirme Barbier.

II. — Essence de verveine extraite de plantes espagnoles (Pillet et Denfert, a paris)

Distillée dans un courant de vapeur, cette essence, dont l'odeur différait un peu de celle de l'essence provenant de Grasse, avait les propriétés suivantes :

Densité à 17° : 0,926 ; α_D + 2°,45'.

Ces nombres s'écartent considérablement de ceux qu'a fournis l'essence de Grasse.

3 kilogrammes d'essence traités par le sulfite et le bicarbonate de soude, comme il a été indiqué plus haut, ont fourni 343 grammes d'aldéhyde. En épuisant la solution sulfitique par l'éther avant de la décomposer par la soude caustique, on a obtenu une huile qui était complètement exempte de composés aldéhydiques.

Distillé dans un courant de vapeur, l'aldéhyde présentait les constantes suivantes :

Point d'ébullition, 113 à 117° à 18 millimètres de pression. Densité, 0,895 à 20° ; α_D + 20°.

Les propriétés optiques, ainsi que la haute densité de ce produit, tendaient à montrer que celui-ci contenait, à côté de citral, un autre aldéhyde susceptible de former un acide hydrosulfoné. En effet, j'ai réussi à isoler ce corps en opérant comme il suit. Les 343 grammes de composés aldéhydiques obtenus en décomposant par la soude caustique et épuisant à maintes reprises par l'éther la solution sulfitique, ont été agités avec la quantité théorique d'acide cyanacétique en solution alcaline jusqu'à complète dissolution, et la solution a été immédiatement épuisée par l'éther.

a) En acidulant la solution alcaline épuisée, il s'est séparé 376 grammes d'une huile entièrement solidifiable qui, après recristallisation, a fourni la quantité théorique d'acide citralidènecyanacétique *a* fusible à 122° ;

b) L'extrait éthéré a fourni 82 grammes d'une huile, dont le pouvoir rotatoire était de α_D + 51°.

La semicarbazone brute de cette huile, recristallisée plusieurs fois dans l'alcool, fondait à 171° et était donc identique à la citralsemicarbazone *b*.

Lors de la recristallisation de la semicarbazone brute dans la benzine, on a pu isoler une semicarbazone qui fondait entre 208 et 209° et dérivait évidemment du corps qui accompagnait le citral dans l'essence de verveine.

Les 82 grammes d'huile obtenus par évaporation de l'extrait éthéré ont été de nouveau agités pendant 1 heure avec l'acide cyanacétique en solution alcaline. Après cette opération, l'éther n'a extrait du mélange que 31 grammes d'huile. Celle-ci était formée par la cétone optiquement active qui sera décrite plus loin et qui est désignée par le nom de « verbenone ».

La solution alcaline a fourni après acidification l'acide citralidènecyanacétique fusible entre 94 et 95° et correspondant au citral *b*.

L'essence de verveine II diffère donc de l'essence de verveine provenant de Grasse, non seulement par sa faible teneur en citral, mais encore par la présence d'une cétone optiquement active qui fait entièrement défaut dans l'essence I. Les deux essences sont caractérisés par le fait que le citral qu'elles renfermaient était, comme le citral de l'essence de lemon-grass, un mélange de deux formes stéréochimiques *a* et *b*.

L'essence de verveine contient, d'après l'analyse ci-dessus, 13 °/₀ de citral, 1 °/₀ environ de verbenone et 86 °/₀ d'alcools et de terpènes, dont la nature n'a pas encore été élucidée.

Le citral de cette essence renferme, à côté de citral *a*, 16 à 20 °/₀ de citral *b*.

Verbenone. — L'huile extraite de l'essence de verveine II en traitant celle-ci par le sulfite de soude et le carbonate de soude, et complètement débarrassée du citral au moyen d'acide cyanacétique en solution alcaline, a donné une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fondait entre 208 et 209°. Par dédoublement de la semicarbazone au moyen d'anhydride phtalique et de vapeur d'eau, on a obtenu une huile incolore qui avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition. . . . 103 à 104° (non corr.) à 16 millimètres de pression
Densité . . . . 0,974 à 17° ; n_D 1,49951 ; α_D + 66

Réfraction moléculaire observée	45,82
Théorie $C^{10}H^{16}O$, avec double liaison	45,80
» $C^{10}H^{16}O$, sans	44,04
» $C^{10}H^{14}O$, avec	43,70
» $C^{10}H^{14}O$, sans	45,41

Analyse élémentaire :

	C. . . .	78,38 °/₀	H. . . .	10,39 °/₀
Théorie $C^{10}H^{16}O$:	C. . . .	78,96 »	H. . . .	10,53 »
» $C^{10}H^{14}O$:	C. . . .	80,00 »	H. . . .	9,33 »

Cette nouvelle cétone présente une huile incolore et douée d'une odeur particulière qui rappelle à la fois celle du camphre et celle de la menthe poivrée. Elle est insoluble dans l'eau et miscible en toute proportion avec tous les dissolvants organiques usuels. Une solution de permanganate de potasse est décolorée lorsqu'on l'agite avec une goutte de verbenone. En solution acétique, la verbenone ne décolore pas le brome.

Cette substance ne se condense pas avec l'acétone en solution alcaline. Les alcalis ne l'attaquent pas. Agitée avec une solution à 20 °/₀ de soude caustique, la verbenone est restée inaltérée.

Semicarbazone de la verbenone. — La semicarbazone se forme très facilement lorsqu'on mélange la

solution de semicarbazide-acétate de soude avec la verbenone et un peu d'alcool. Elle cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes fusibles entre 208 et 209°. Cette semicarbazone est plus soluble dans l'alcool que la citralsemicarbazone fusible à 171°, ce qui permet de l'isoler d'un mélange de ces deux semicarbazones. Elle est moins soluble dans la benzine que la citralsemicarbazone.

Analyse	C. . .	62,99 °/$_0$	H. . .	8,75 °/$_0$	Az. . .	20,32 °/$_0$
Théorie $C^{11}H^{17}Az^3O$.	C. . .	63,77 »	H. . .	8,21 »	Az. . .	20,29 »
» $C^{11}H^{19}Az^3O$.	C. . .	63,16 »	H. . .	9,09 »	Az. . .	20,09 »

Dégradation de la verbenone. — Les expériences d'oxydation qui suivent ont été instituées avec la verbenone soit obtenue simplement par ébullition, soit purifiée par transformation en semicarbazone. Les mêmes résultats ont été obtenus dans les deux cas.

5 grammes de verbenone ont été traités par 15 grammes de permanganate en solution à 2 °/$_0$, et le mélange a été au début refroidi à la glace. La solution non encore entièrement décolorée a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur. Dans la première portion distillée, on a pu déceler, au moyen de p-bromophénylhydrazine en solution acétique, la présence d'une trace d'*acétone* (hydrazone fusible à 47°). Il semble donc que l'oxydation de la verbenone donne lieu à la formation d'une petite quantité d'acétone.

La solution débarrassée du bioxyde de manganèse par filtration à chaud, a été évaporée, acidulée et épuisée par l'éther. Le dissolvant chassé, une portion du résidu a été soumise à l'ébullition avec de l'acétate de cuivre, mais il ne s'est pas formé de sel cuivrique. Le mélange a été épuisé par l'éther, et l'huile obtenue de cette manière a donné une semicarbazone fusible à 212° et qui sera décrite plus loin. Le mélange épuisé a été acidulé par l'acide sulfurique et de nouveau épuisé par l'éther. L'huile obtenue par évaporation de l'extrait éthéré s'est rapidement solidifiée. C'était un acide cétonique. Le traitement à l'acétate de cuivre n'ayant pas donné de résultat positif, une autre portion du résidu obtenu en premier lieu et mentionnée plus haut a été additionnée de semicarbazide et, de la semicarbazone formée, l'acide cétonique a été isolé par l'action de l'acide sulfurique étendu.

Acide cétonique $C^9H^{14}O^3$. — L'oxydation de la verbenone par le permanganate de potasse fournit un très bon rendement en cet acide qui semble être le principal produit d'oxydation. Mis en liberté de sa semicarbazone, l'acide cristallise immédiatement et peut être facilement recristallisé dans l'eau chaude. Prismes fusibles entre 127 et 128°, sans eau de cristallisation, peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau chaude et dans l'éther acétique, moins solubles dans la benzine.

Analyse	C. . .	62,92 °/$_0$	H. . .	8,58 °/$_0$
Théorie $C^9H^{14}O^3$ . . .	C. . .	63,53 »	H. . .	8,23 »

L'acide cétonique est très peu attaqué par le permanganate de potasse à froid; celui-ci n'est réduit qu'à chaud. Le brome en solution acétique n'est pas décoloré : cet acide est donc un composé saturé. Traité par l'hypobromite de soude en solution alcaline, il se dédouble en bromoforme et un acide $C^8H^{12}O^4$. Cette réaction caractérise les acides méthylcétoniques.

La semicarbazone s'obtient facilement de la manière ordinaire. Recristallisée dans l'alcool, celle-ci fond à 212°. Elle est peu soluble dans l'alcool, soluble dans une solution de carbonate de soude.

Analyse	C. . .	52,37 °/$_0$	H. . .	7,88 °/$_0$	Az. . .	18,73 °/$_0$
Théorie $C^{10}H^{17}Az^3O^3$.	C. . .	52,86 »	H. . .	7,49 »	Az. . .	18,50 »

Acide $C^8H^{12}O^4$ *(acide norpinique).*— L'acide cétonique décrit plus haut a été traité par l'hypobromite de soude en solution alcaline jusqu'à coloration jaune persistante. Pendant toute la durée de l'opération, le mélange a été refroidi à la glace. Après addition d'une petite quantité de bisulfite, pour éliminer l'hypobromite en excès, le bromoforme produit a été extrait au moyen d'éther, et la solution alcaline a été acidulée et épuisée par le même dissolvant. L'éther évaporé, le résidu s'est solidifié aussitôt. Recristallisé dans l'eau, l'acide forme de beaux cristaux prismatiques fusibles entre 173 et 174° et qui sont aisément solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. La solution aqueuse de cet acide donne avec une solution d'acétate de cuivre un précipité volumineux. L'acide n'est pas attaqué par le permanganate de potasse, même à chaud. Il ne décolore pas le brome en solution acétique.

Analyse.	C. . . .	55,69 °/$_0$	H. . . .	7,33 °/$_0$
Théorie $C^8H^{12}O^4$. . .	C. . . .	55,81 »	H . . .	6,98 »

Cet acide s'est trouvé être identique à l'acide norpinique préparé par Baeyer (1) en partant de l'acide pinique. La comparaison des deux substances n'a laissé subsister aucun doute à cet égard. Le point de fusion du mélange des deux acides n'a subi aucune dépression.

Acide anilique. — En traitant l'acide $C^8H^{12}O^4$ par le chlorure d'acétyle, chauffant peu de temps avec l'aniline et reprenant les produits acides par une solution de carbonate de soude, on obtient, après acidification de la solution sodique, un acide anilique qui cristallise dans l'éther acétique en fines aiguilles fusibles entre 212 et 213°.

Analyse.	Az. . . .	5,77 °/$_0$
Théorie $C^{14}H^{17}O^3Az$.	Az. . . .	5,66 »

L'acide norpinique préparé par la méthode de Baeyer a fourni le même acide anilique fusible entre 212 et 213°.

Baeyer admet que l'acide norpinique est probablement identique à l'acide $C^8H^{12}O^4$ fusible entre 173 et 174° et que Georg Wagner (2) a préparé en traitant l'acide pinonique par l'hypobromite de soude. Cette

(1) *Berichte*, t. XXIX, p. 1911.
(2) *Berichte*, t. XXIX, p. 882.

supposition est d'autant plus probable que l'acide méthylcétonique obtenu par oxydation de la verbenone possède des propriétés analogues à celles que Wagner attribue à l'acide pinonique. Le point de fusion est de 1 à 2° inférieur.

Sur la constitution de la verbenone. — On ne saurait concevoir aucun doute quant à la nature cétonique de la verbenone. La condensation de la verbenone avec l'acétone et l'acide cyanacétique, le dédoublement quantitatif de sa semicarbazone, qui n'a pas encore été observé dans le cas d'aldéhydes, la nature des produits d'oxydation, toutes ces réactions ne s'expliquent qu'en admettant la présence d'un groupe cétonique dans la verbenone.

La question de savoir si la verbenone est un composé saturé ou non saturé, si sa composition répond à la formule $C^{10}H^{16}O$ ou à $C^{10}H^{14}O$, avec double liaison, n'a pu être tranchée avec certitude. Tandis que les résultats de l'analyse élémentaire et le fait que la verbenone n'absorbe pas le brome tendent à montrer qu'elle est une combinaison saturée, la réduction instantanée du permanganate de potasse par la verbenone et surtout la formation d'un acide hydrosulfoné sous l'action du sulfite et du bicarbonate de soude militent en faveur de la supposition que la verbenone renferme une double liaison.

En partant de la formule de constitution de l'acide norpinique, établie d'une manière magistrale par Baeyer et admettant que, sous l'influence de l'hypobromite de soude, il ne se produit pas de transposition d'atomes dans la molécule de la verbenone, on ne peut attribuer à celle-ci que l'une des deux formules suivantes qui renferment chacune un noyau de 4 et de 6 atomes de carbone.

I

CH. CH³
(1) H²C CH
H³C CH³
C
OC CH²
CH
($C^{10}H^{16}O$)

II

CH. CH³
HC CH
H³C CH³
C
OC CH²
CH
($C^{10}H^{14}O$)

Les produits d'oxydation peuvent être représentés par les formules suivantes :

OC. CH³
CH
H³C CH³
C
HOOC CH²
CH
Acide cétonique
$C^9H^{14}O^3$

HOOC
CH
H³C CH³
C
HOOC CH²
CH
Acide norpinique
(d'après Baeyer)

S'il est démontré un jour que, lors de la formation de l'acide pinique en partant du pinène ou de l'acide pinonique, il y a transposition intramoléculaire, la constitution de la verbenone devra être discutée à nouveau.

Il est à noter encore que, parmi les produits d'oxydation, on ne trouve pas d'acide pinique, facile à caractériser à l'état de sel cuivrique, ce qui devrait être le cas, si le groupe cétonique occupait la position (1) dans la formule I.

La formation d'une trace d'acétone lors de l'oxydation de la verbenone même tout à fait pure et exempte de citral, m'a fait supposer en premier lieu qu'il s'agissait ici d'un composé analogue à la pulégone; mais la nature de son principal produit d'oxydation, l'acide cétonique saturé $C^9H^{10}O^3$, rend cette constitution peu probable. Il est possible que la formation d'acétone soit due à une désagrégation complète d'une petite portion de la verbenone.

---

(1) *Moniteur scientifique.* — Juillet, 1900, p. 434.

Sur l'essence de jasmin

Par **M. A. Hesse.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXII, p. 1385.)

QUATRIÈME MÉMOIRE

Par la méthode décrite dans mes mémoires antérieurs (1), j'ai examiné pendant ces derniers temps un grand nombre de pommades de jasmin provenant des récoltes de 1898 et 1899, et déterminé la composition et les propriétés de l'essence qui nous occupe. A cette occasion j'ai constaté encore une fois que les essences provenant de différentes récoltes présentaient une grande uniformité au point de vue de leur nature.

Dans le midi de la France, les fleurs de jasmin ne sont pas soumises qu'à l' « enfleurage à froid » avec des corps gras. On a aussi cherché d'autres moyens plus simples d'isoler le parfum précieux des fleurs.

L'essence que l'on peut obtenir en petite quantité par la distillation des fleurs de jasmin a trouvé peu de faveur dans le commerce. Par contre, les « essences concrètes » qui, dans ces dernières années, ont remplacé les pommades dans le commerce, offrent beaucoup plus d'intérêt. Ces produits s'obtiennent en épuisant les fleurs par des dissolvants très volatils — éther, éther de pétrole, etc. — et chassant le dissolvant par distillation. Il reste des masses solides qui renferment, à côté du parfum des fleurs, différentes cires végétales et paraffines.

Dans mes recherches sur le parfum des fleurs de jamin, je me suis occupé en première ligne des pommades de jasmin, étant donné que celles-ci sont les produits les plus importants au point de vue technique. Il m'a paru intéressant d'étudier aussi les autres produits qui circulent dans le commerce. L'étude de ceux-ci présentait un intérêt pratique et en même temps un intérêt théorique. Il était désirable, d'une part, d'acquérir des données qui permissent de se rendre compte de la valeur de ces produits. D'autre part, l'étude des essences obtenues par différents procédés pouvait contribuer à résoudre les problèmes touchant à la formation et à l'altération du parfum, pendant les diverses phases de développement des fleurs.

M. J. Passy (2) a émis l'hypothèse — qui, jusqu'à présent, n'a pas encore été confirmée par l'expérience — que certaines classes de fleurs, comme les roses, les fleurs d'oranger, etc., renferment toujours des quantités notables d'essence déjà formée et mise en réserve, tandis que d'autres, comme le jasmin et la tubéreuse, ne contiennent qu'une portion minime de parfum : celui-ci se volatilise au fur et à mesure qu'il se forme.

On pourrait jusqu'à un certain point élucider ce point en extrayant les parfums de chaque classe de fleurs par des procédés différents et comparant les quantités d'essence obtenues. Car lorsqu'on distille les fleurs dans un courant de vapeur, ou qu'on les épuise par l'éther de pétrole ou encore qu'on les fait macérer dans une graisse chaude, on n'obtient par ces opérations — qui ne durent pas longtemps, mais qui tuent les fleurs — que l'essence contenue dans les cellules de la fleur. Mais lorsqu'on place les fleurs dans des conditions où leurs fonctions vitales peuvent encore subsister, par exemple, lorsqu'on les étend sur une couche de graisse contenant de l'eau, on recueillera non seulement l'essence déjà existante, mais encore celle qui se formera dans les fleurs tant qu'elles resteront en vie.

L'examen chimique et physique des essences ainsi obtenues, soit en proportions égales, soit en proportions différentes, donnera des indications utiles sur les transformations que subit l'essence après que la fleur a été cueillie.

Ainsi que l'on sait, les recherches de Charabot (3) ont démontré que la teneur de certaines essences en hydrocarbures, alcools, éthers, etc., varie suivant les phases de développement de la plante.

Mes recherches antérieures ayant élucidé les caractères généraux et la nature chimique des substances qui composent l'essence de jasmin, cette essence se prête le mieux à l'étude des points indiqués.

Bien entendu, pour cette étude, il faut avoir à sa disposition une matière première qui inspire toute confiance, ce qui n'est pas chose facile.

M. L. Pillet (Société des parfums purs) a eu l'obligeance de mettre à la disposition de la fabrique Heine et Cie un échantillon de 50 grammes de « jasmin pur » extrait des fleurs de jasmin pures au moyen d'un dissolvant volatil. 1 400 kilogrammes de fleurs sont nécessaires pour obtenir 1 kilogramme de « jasmin pur ». M. Pillet garantit la pureté de son produit.

Le « jasmin pur » employé dans mes recherches présentait un liquide clair et mobile, d'odeur très agréable, mais un peu différente de celle de la pommade de jasmin. Le produit était complètement soluble dans l'alcool absolu, avait une densité de 0,914 à 15° et un indice de saponification de 85, ce qui correspondait à 25 % d'acétate de benzyle. Le produit de saponification neutre possédait une forte odeur de jasmone.

40 grammes de « jasmin pur » ont été soumis à la distillation dans un courant de vapeur. Obtenu : 5,5 gr. d'essence et, par extraction de l'eau condensée, encore 4,5 gr. d'une essence soluble dans l'eau. Le résidu de distillation présentait une huile brune presque dépourvue d'odeur. Les deux portions distillées ont été réunies, séchées au moyen de sulfate de soude et filtrées. Le produit pesait 9,5 gr. Le « jasmin pur » renferme par conséquent 25 % environ d'essence.

L'essence de jasmin ainsi retirée du « jasmin pur » a une densité de 0,940 à 15° et un indice de saponification de 151,2, ce qui correspond à 41 % environ d'acétate de benzyle. L'essence se dissout sans fluorescence dans l'alcool à 90 % et l'éther. Elle donne aussi une solution limpide avec deux fois son

(1) *Compt. rend.*, t. CXXIV, p. 783. — (2) *Compt. rend.*, t. CXXIX, p. 738; t. CXXX, pp. 257, 518, 923.

poids d'alcool à 80 %. Cette solution se trouble par l'addition de 5 à 6 parties en poids d'alcool à 80 %, mais redevient limpide par l'addition d'alcool absolu. Le liquide résultant de la saponification de l'essence par la potasse alcoolique renferme de l'acide benzoïque et de l'acide acétique. Le produit de saponification neutre ne fournit pas de précipité rouge par l'addition d'acide picrique. La fraction 230 à 270° obtenue par distillation du produit de saponification neutre, se colore bien en rouge sous l'action de l'acide picrique, mais le précipité qui se forme par l'addition d'éther de pétrole ne dégage pas d'odeur d'*indol* quand on le chauffe avec la soude caustique.

8 grammes d'essence de jasmin obtenue par distillation du jasmin pur ont été soumis à la distillation fractionnée à 5 millimètres de pression. Les fractions suivantes ont été recueillies :

1.	0,3 gr.	d'éther et d'eau		
2.	2,2 »	bouillant à la température de	70 à 90° à 5 millimètres de pression.	Densité 0,900 à 15°
3.	0,6 »	» » »	90 à 115° »	»
4.	0,7 »	» » »	115 à 130° »	»
5.	2,0 »	» » »	130 à 160° »	»
	1,9	Résidu		
	0,3	Perte		
	8,0 gr.			

Les fractions recueillies n'étaient pas fluorescentes, même en solution.

La fraction 2 a été soumise à l'oxydation par le permanganate de potasse suivant la méthode décrite antérieurement. Cette opération avait pour but la détermination de la teneur en acétate de benzyle de l'essence ; 5 grammes environ de permanganate ont été employés pour l'oxydation. Malheureusement, une partie de la substance en opération a été perdue par suite d'un accident et le dosage de l'acétate de benzyle n'a pu se faire. Le liquide résultant de l'oxydation renfermait de l'acide benzoïque.

Dans les fractions 2, 3 et 4, on a recherché l'indol au moyen d'acide picrique, comme il a été décrit antérieurement. Le précipité rouge qui caractérise l'indol *ne s'est pas formé.* Le précipité formé par l'addition d'éther de pétrole et chauffé avec de la soude caustique n'a pas donné trace d'odeur indolique. Par contre, 1 centimètre cube d'essence de jasmin retirée de la pommade de jasmin a fourni un précipité rouge de picrate qui, décomposé par la soude caustique, a donné une quantité considérable d'indol.

Les fractions 2, 3 et 4 traitées par l'éther de pétrole pour la recherche de l'indol, ont été filtrées et les portions filtrées réunies ont été soumises à la distillation pour chasser le dissolvant. On a obtenu de cette manière 3,2 gr. d'une huile qui avait pour indice de saponification 112. Le produit de saponification neutre possédait une forte odeur de jasmone. Je n'ai pas cherché à isoler la jasmone, dont la quantité était d'ailleurs très petite.

Les résultats obtenus avec l'essence de jasmin retirée du « jasmin pur » doivent encore être vérifiés sur une quantité plus grande d'essence. Toutefois, ils offrent dès à présent un très grand intérêt.

1° Le « jasmin pur » contient 25 % d'essence de jasmin. Comme, d'après les indications de M. Pillet, 1 400 kilogrammes de fleurs de jasmin sont nécessaires pour obtenir 1 kilogramme de « jasmin pur », il faut donc 5 000 kilogrammes de fleurs de jasmin pour produire 1 kilogramme d'essence. Dans l'enfleurage, 1 000 kilogrammes de fleurs fournissent plus de 1 kilogramme d'essence. Soumises à l'enfleurage pendant 24 heures, les fleurs de jasmin fournissent environ six fois autant d'essence que par l'extraction. En ce qui concerne les fleurs de jasmin, l'hypothèse de M. Passy peut donc être considérée comme exacte.

2° Les propriétés des essences de jasmin obtenues par enfleurage et par extraction diffèrent entre elles considérablement. L'essence de jasmin subit donc une altération après que les fleurs ont été cueillies, surtout par rapport à sa teneur en éthers. Ce dernier point ne peut être élucidé que par des expériences quantitatives sur une grande quantité d'essence.

3° L'essence obtenue par l'extraction de fleurs de jasmin pures est exempte d'éther méthylique de l'acide anthranilique, comme le montre l'absence de fluorescence de l'essence brute et des fractions obtenues à la distillation. Il est probable que la petite quantité de cet éther que j'ai trouvée dans l'essence retirée de la pommade de jasmin provient de fleurs d'oranger employées soi-disant pour masquer l'odeur désagréable de la graisse d'enfleurage. Dans les pommades que j'ai examinées antérieurement, les fleurs d'oranger constituaient 1/30 du poids des fleurs de jasmin soumises à l'enfleurage.

Ces petites quantités de fleurs d'oranger modifient évidemment d'une manière très accentuée les propriétés de l'essence de jasmin, comme le montre la remarquable uniformité de la composition de l'essence de jasmin retirée de différentes pommades et provenant de différentes récoltes. Etant donné la teneur considérable en éther méthylique de l'acide anthranilique des fleurs d'oranger, les petites quantités de cet éther dans l'essence de jasmin peuvent bien provenir d'un traitement préparatoire de la graisse d'enfleurage. La prochaine récolte de fleurs de jasmin sera traitée de façon à ce qu'il soit possible de se prononcer définitivement sur la question de savoir si les fleurs renferment ou ne renferment pas l'éther en question.

4° Le fait le plus intéressant que j'aie constaté dans mes recherches sur l'essence de jasmin obtenue par extraction, c'est l'*absence complète de l'indol.* Ce fait ne peut s'expliquer autrement qu'en admettant que l'*indol se forme dans les fleurs déjà cueillies.*

On pourrait objecter que l'indol, comme l'éther méthylique, a son origine dans les fleurs d'oranger. Mais, d'après les expériences instituées dans notre laboratoire, la pommade d'oranger même complètement saturée ne renferme que des traces d'indol. Il est donc impossible que les quantités relativement grandes d'indol contenues dans l'essence de jasmin puissent provenir des petites quantités de fleurs d'oranger employées dans la fabrication.

Les deux faits suivants : que les extraits de jasmin renferment moins d'essence que les pommades

préparées par enfleurage d'une quantité égale de fleurs, et que les pommades contiennent des quantités relativement considérables d'indol, expliquent suffisamment la préférence que les parfumeurs accordent aux pommades sur les extraits. Ceux-ci, tout en étant des produits fins, ne présentent aucun avantage sur les pommades. L'utilisation de la matière première précieuse des fleurs de jasmin est beaucoup plus rationnelle dans le procédé d'enfleurage que dans l'extraction.

La présence d'indol dans les pommades les rend plus précieuses pour le parfumeur. Les extraits alcooliques des pommades (extraits de jasmin) sont principalement employés pour donner à des mélanges de parfums un certain fini et une odeur de fraîcheur. Or, c'est précisément l'indol qui a la faculté de donner aux mélanges de parfums une odeur fraîche et naturelle, car l'odeur de l'*indol soigneusement purifié* est très pénétrante tout en étant fraîche. En même temps, l'odeur de l'indol est très tenace, ce qui fait que l'indol agit comme un bon fixateur.

Je n'insisterai pas sur l'importance qu'a, au point de vue physiologique, la formation de l'indol dans les fleurs cueillies. J'y reviendrai dans un travail ultérieur.

Sur la présence d'un alcool aromatique dans l'essence de rose allemande

Par **MM. H. Soden** et **W. Rojahn.**

(*Berichte der deutschen chem. Ges.*, XXXII, p. 1721.)

Des plantations de rosiers sont depuis une dizaine d'années exploitées dans le domaine royal de Schladebach, près Merseburg, Prusse, en vue de la fabrication de l'essence de rose. Lors de la distillation des fleurs, il passe, en même temps que l'essence, une quantité considérable d'eau qui est soumise à une nouvelle distillation et fournit, à côté d'une certaine quantité d'essence, une « eau de rose » douée d'une puissante odeur. Le résidu de distillation — une eau qui ne sent que faiblement les roses — n'a plus aucune valeur et est rejeté.

Il y a quelques années, l'un de nous constatait que ce « résidu aqueux » contenait encore une petite quantité d'une essence lourde, soluble dans l'eau et qui, purifiée comme il sera décrit plus loin, possédait les propriétés de l'alcool phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2OH$. Ce fait a été confirmé par des recherches que nous avons instituées récemment aussi bien avec l' « essence de rose allemande » qu'avec le « résidu aqueux ». L'essence ne renferme que des fractions de pour cent d'alcool phényléthylique ; par contre, le résidu contient des quantités relativement considérables de cette substance. Au point de vue de l'arome de l'essence de rose, la présence de quantités minimes d'alcool phényléthylique dans l'essence de rose n'a aucune importance.

Bien que Tiemann et Schmidt (1) aient déjà signalé la présence de substances aromatiques dans l'essence de rose, l'*alcool phényléthylique est le premier composé de cette classe qui ait été trouvé dans cette essence.*

A titre de comparaison, nous avons examiné l'alcool phényléthylique préparé synthétiquement par la méthode de Radiszewski (2) et à cette occasion nous avons pu corriger en partie et compléter les données que l'on trouve dans la littérature chimique sur ce corps.

Extraction de l'alcool phényléthylique du « résidu » aqueux de l'essence de rose allemande

800 kilogrammes de « résidu aqueux » convenablement épuisés par l'éther ont fourni environ 200 grammes (0,025 %) d'une huile douce d'une odeur spéciale. Celle-ci avait une densité de 1,014 à 15°, contenait des acides libres en très petites quantités, des phénols et autres substances et se composait principalement d'alcool phényléthylique. Pour isoler cet alcool, on a agité l'huile avec 5 kilogrammes de soude caustique à 5 % et épuisé par l'éther la lessive filtrée et claire. En répétant trois fois cette opération, on a obtenu 80 grammes environ d'alcool phényléthylique qui, après distillation fractionnée, bouillait à la température de 218,5 à 219° et avait une densité de 1,024 à 15°.

L'analyse a donné les nombres suivants :

	C. . .	78,62 %	H. . .	8,31 %
Théorie.	C. . .	78,62 »	H. . .	8,31 »

L'acétate préparé avec cet alcool bouillait à 232°, avait une densité de 1,038 à la température de 15° et était doué d'une odeur caractéristique entièrement différente de celle de l'acétate de benzyle (suivant Radiszewski, la densité de l'alcool était de 1,0286 et son point d'ébullition était situé à 224°).

L'oxydation de l'alcool phényléthylique par le bichromate de soude et l'acide sulfurique (25 grammes d'alcool, 37,5 gr. $Na^2Cr^2O^7$ et 100 grammes d'acide sulfurique étendu [1 + 2]) a fourni de l'acide acétique, de l'acide benzoïque, de l'acide phénylacétique, de l'aldéhyde benzoïque et des traces d'aldéhyde phénylacétique. Mais le produit d'oxydation dominant était une substance cristallisant en longues aiguilles, peu volatile dans un courant de vapeur, fusible à 28° et bouillant à 330° en se décomposant. Cette substance était l'éther phénylacétique de l'alcool phényléthylique.

Analyse	C. . .	79,59 % ; 79,91 %	H. . .	6,86 % ; 6,87 %
Théorie $C^{16}H^{16}O^2$ . .	C. . .	80,00 »	H. . .	6,66 »

L'acide phénylacétique isolé en saponifiant l'éther par la potasse alcoolique cristallisait dans l'éther de pétrole en lamelles nacrées fusibles à 76°.

Analyse	C. . .	70,81 %	H. . .	6,06 %
Théorie $C^8H^8O^2$ . . .	C. . .	70,59 »	H. . .	5,89 »

(1) *Berichte*, t. XXIX, p. 924. — (2) *Berichte*, t. IX, p. 372.

80 % env 80 gr

Ces faits montrent amplement que l'alcool contenu dans le « résidu aqueux » est l'alcool β-phényléthylique et non l'alcool α-phényléthylique $C^6H^5CH(OH) CH^3$. La formation de l'éther de l'acide phénylacétique dans l'oxydation de l'alcool phényléthylique présente un intérêt particulier. Un fait analogue a été observé par Tiemann et Schmidt lors de l'oxydation du *d*-citronellol qui a fourni de grandes quantités d'éther citronellylique de l'acide citronellique.

Extraction de l'alcool phényléthylique de l' « eau de rose allemande »

Epuisés par l'éther, 15 kilogrammes d' « eau de rose » ont fourni 18 grammes environ d'une huile qui avait une densité de 0,946 à 15° et contenait de petites quantités d'acides libres et éthérifiés. Traités par la soude caustique comme il a été décrit plus haut, ce produit a donné 6,5 gr. d'une huile bouillant à la température de 216 à 222° et dont la densité était de 1,008 à 15°. La fraction de cette huile bouillant de 218 à 220° a été oxydée par le bichromate de soude et l'acide sulfurique. A côté d'une petite quantité d'aldéhyde benzoïque, d'acides, etc., on a obtenu l'éther phényléthylique de l'acide phénylacétique, longues aiguilles fusibles à 28°.

Analyse.	C. . .	80,20 %	H. . .	6,88 %
Théorie $C^{16}H^{16}O^2$ . . .	C. . .	80,00 »	H. . .	6,66 »

L'acide isolé par saponification de l'éther fondait entre 75 et 76°. L'huile extraite de l' « eau de rose » contient par conséquent 35 % environ d'alcool phényléthylique.

Recherche de l'alcool phényléthylique dans l' « essence de rose allemande »

50 grammes d'essence de rose allemande, marque « Schele », débarrassés autant que possible du stéaroptène par congélation, ont été soumis à la distillation, la fraction 210 à 235° (20 grammes environ) a été agitée à plusieurs reprises avec une solution de soude caustique à 4 % et les lessives ont été traitées ensuite comme il a été décrit plus haut. On a obtenu de cette manière 0,5 gr. d'une huile lourde qui, acétylée au moyen d'anhydride acétique, dégageait l'odeur caractéristique de l'éther phényléthylique de l'acide acétique. L'alcool régénéré par la saponification de l'acétate a fourni, après oxydation par le bichromate de soude, des aiguilles fusibles à 28°. La quantité de substance n'était pas suffisante pour l'analyse. En tenant compte des faits décrits plus haut, il ne saurait cependant subsister aucun doute quant à la présence d'alcool phényléthylique dans l'essence de rose.

Préparation de l'alcool phényléthylique en partant de l'aldéhyde phénylacétique

Radiszewski avait préparé l'alcool phényléthylique en réduisant l'aldéhyde phénylacétique par l'amalgame sodique en solution alcoolo-aqueuse. Comme, par la méthode de Radiszewski, nous avons obtenu des rendements très faibles, nous avons tenté de réduire l'aldéhyde par le zinc et l'acide acétique glacial.

50 grammes d'aldéhyde phénylacétique ont été chauffés au bain-marie pendant 30 heures avec 250 grammes d'acide acétique glacial, 50 grammes d'eau et de la poudre de zinc en excès. Le produit de réduction a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur et la portion distillée a été neutralisée par du carbonate de soude et ensuite acidulée. L'extraction par l'éther a fourni 8 grammes environ d'une huile composée principalement d'éther phényléthylique de l'acide acétique et bouillant entre 226 et 235°. En saponifiant cet éther par la potasse alcoolique, on a obtenu l'alcool phényléthylique brut (point d'ébullition 219 à 227°) qui a été purifié par transformation en éther acide de l'acide phtalique, d'après la méthode de Tiemann et Krüger (1). L'acide phényléthylphtalique forme des cristaux blancs fusibles entre 188 et 189°. L'alcool phényléthylique a une densité de 1,0235 à 15° et bout à 219° (212°, suivant Radiszewski). L'oxydation de l'alcool synthétique par le bichromate de soude a fourni les mêmes produits que l'oxydation de l'alcool extrait de l' « eau de rose » et du « résidu aqueux ». L'éther phényléthylique de l'acide phénylacétique, recristallisé dans l'alcool méthylique, fondait à 28°.

Analyse.	C. . .	79,93 %	H. . .	6,75 %
Théorie $C^{16}H^{16}O^2$ . . .	C. . .	80,00 »	H. . .	6,66 »

L'acide phénylacétique résultant de la saponification de l'éther fondait à 76°.

Il résulte des recherches exposées plus haut que l'alcool phényléthylique est une partie constitutive normale de l'essence de rose. Ce n'est qu'à cause de sa solubilité dans l'eau que l'essence de rose obtenue par distillation dans un courant de vapeur en contient si peu. Par contre, les essences obtenues par extraction des fleurs et qui renferment la totalité des parfums de celles-ci, doivent aussi contenir des quantités relativement considérables d'alcool phényléthylique. A cette classe d'essences appartiennent les « pommades de rose » du midi de la France que l'on prépare en faisant macérer les fleurs dans une graisse chaude, de même que les « extraits » alcooliques de ces pommades. Viennent ensuite l' « essence concrète naturelle à la rose » et la « rose pure » qui s'obtiennent en épuisant les roses par des dissolvants volatils, éther, éther de pétrole, etc.

Nous nous proposons d'examiner ces produits au point de vue de leur teneur en alcool phényléthylique et espérons pouvoir donner prochainement les résultats de nos recherches.

---

(1) *Berichte*, t. XXIX, p. 902.

MÉTALLURGIE

Sur l'utilisation des gaz de haut-fourneau à la production de force motrice.

Par le Prof. **J. W. Richards.**

(*The Journal of the Franklin Institute*, 1900, p. 415.)

C'est en 1870 qu'Otto construisit les premiers moteurs à gaz d'un usage pratique. Pendant de longues années on n'utilisa que des types de faible puissance (1 à 20 chevaux). Le gaz employé était du gaz d'éclairage ordinaire, dont le pouvoir calorifique varie de 4 500 à 5 000 calories par mètre cube.

En 1886, l'expérience montra qu'on pouvait utiliser des gaz plus pauvres, et que l'explosion ne manquait jamais de se produire si le mélange d'air et de gaz était fortement comprimé, au préalable, dans le cylindre moteur. C'est à partir de ce moment qu'on commence à utiliser, dans les moteurs, le gaz de gazogène en général, et en particulier le gaz à l'eau qui contient une forte proportion d'hydrogène libre. Ce gaz est, en réalité, un mélange de gaz normal de gazogène et de gaz d'eau ; on le désigne parfois sous le nom de « gaz Dowson » du nom de l'inventeur du gazogène où on le produit. Il peut contenir 5 à 15 % d'hydrogène, et son pouvoir calorifique varie de 1 000 à 1 500 calories par mètre cube. L'emploi de ce gaz dans des moteurs de grandes dimensions (200 chevaux par exemple) développe une puissance de 1 cheval par livre (453 grammes) de charbon brûlé et par heure. A l'heure actuelle il représente l'intermédiaire le mieux approprié pour la production du travail mécanique au moyen du charbon.

On s'est ensuite demandé si le gaz de haut-fourneau pouvait être employé dans les moteurs à explosion. C'est, je crois, B. H. Thwaite, qui, le premier, aborda la question en 1894. Avant de résumer ses recherches, voyons d'abord quelles sont les conditions du problème.

(1) Le gaz de haut-fourneau n'est pas aussi riche que le gaz d'éclairage, ni même que le gaz de gazogène. Voici, par exemple, la composition moyenne du gaz Dowson (gaze riche de gazogène), du gaz Siemens (gaz pauvre de gazogène) et enfin du gaz de haut-fourneau :

	Gaz Dowson	Gaz Siemens	Gaz de haut-fourneau
Hydrogène	8	2	2
Hydrocarbures	2	2	2
Oxyde de carbone	33	28	24
Acide carbonique	3	3	12
Azote	54	65	60
Totaux	100	100	100
Gaz combustibles dour cent	43	32	60
Pouvoir calorifique par mètre cube	1 400	1 100	950

On pourrait conclure de ces données que le gaz de haut-fourneau est plus difficile à enflammer que les autres. Et, en fait, la composition de ces gaz varie d'un instant à l'autre dans de telles limites, qu'on ne peut songer à les brûler sous des générateurs. Leur emploi dans un moteur nécessite des dispositifs spéciaux permettant d'assurer d'une façon certaine leur inflammation au moment voulu. Une autre conclusion qui pourrait se dégager du tableau ci-dessus serait que, pour une puissance donnée, il faut employer une plus grande quantité de gaz de haut-fourneau, puisque son pouvoir calorifique est plus faible.

(2) Les gaz de haut fourneau renferment une forte proportion de poussières provenant de la charge ; ils renferment également des vapeurs métalliques et des sels. Tout procédé d'utilisation du gaz de haut-fourneau dans un moteur doit donc tenir compte de ces conditions spéciales, et doit comporter une opération préliminaire destinée à débarrasser le gaz des corps susceptibles de corroder ou d'encrasser le cylindre.

(3) Le gaz de haut-fourneau renferme, en général, de 5 à 10 % de vapeur d'eau qui a pour effet de diminuer la force expansive de l'explosion, et, par conséquent, la puissance du moteur. Il semble donc utile de condenser cette vapeur d'eau avant d'envoyer le gaz au cylindre moteur.

(4) Les moteurs à gaz marchent généralement à la vitesse de 200 tours à la minute, alors que les machines soufflantes marchent à 25-40 tours. Pour actionner une soufflante au moyen d'un moteur à gaz de haut-fourneau, il faut donc trouver un système permettant de réduire la vitesse du moteur, ou un système permettant de transformer cette vitesse, ou enfin un système permettant d'accélérer la vitesse de la soufflante sans changer son débit. Jusqu'à ce que ces problèmes aient été résolus, le moteur à gaz trouvait beaucoup mieux son application pour actionner des machines à grande vitesse que pour actionner des pompes ou des soufflantes. Nous allons voir comment ces questions ont été résolues.

B. H. Thwaite a décrit (1) un procédé de purification des gaz de haut fourneau destinés à être em-

(1) Brevet anglais n° 8670, du 2 mai 1895.

ployés dans un moteur à explosion. Ce procédé consiste essentiellement à disposer la conduite de descente du haut-fourneau de telle façon que le gaz entraîne une quantité aussi faible que possible de poussières et de vapeurs métalliques, puis à purifier ce gaz en lui faisant traverser des colonnes à pluie d'eau, garnies de coke ou de fagots de bois, enfin à la faire passer à travers une couche de sciure de bois ou d'amiante pulvérisée, ou simplement à travers un treillis métallique suffisamment fin.

J. Riley (1), au mois de février 1895, appliqua pour la première fois ce procédé à un moteur de 15 chevaux que l'on venait de monter à Wishaw (Ecosse). Les résultats furent assez satisfaisants ; le moteur rendait, en puissance, 20 % du pouvoir calorifique du gaz employé. C'est le premier moteur à gaz de haut-fourneau qui ait fonctionné d'une façon régulière.

Dans un mémoire inspiré de ces résultats et publié le 15 mars 1895 (2), H. Watkinson a calculé la puissance que l'on pouvait ainsi récupérer d'un haut-fourneau produisant 100 tonnes de fonte par jour. Il évaluait cette puissance à 6 000 chevaux, chiffre bien supérieur à la réalité. La puissance récupérée est, en effet, moitié moindre.

Au début de 1895, on avait également entrepris en France des essais au moyen de moteurs Delamare-Deboutteville de faible puissance ; mais ces essais avaient été peu satisfaisants et n'ont jamais fait l'objet d'aucune publication. Néanmoins, je rappelerai que Bailly et Kraft, ingénieurs de la Cie John Cockerill, à Seraing, montèrent un moteur Deboutteville de 4 chevaux, qui fut mis en marche au mois de décembre de la même année, soit dix mois environ après les essais de Thwaite en Angleterre. Ce petit moteur fonctionna régulièrement pendant dix-huit mois, avec une marche moyenne de 16 heures par jour. Le gaz de haut-fourneau qu'on employait était préalablement purifié. Les analyses de Witz montrèrent que la composition du gaz n'était pas aussi variable qu'on l'avait admis jusqu'alors, et des mesures assez exactes indiquèrent un rendement de 12 %. Après quatre mois de marche, le cylindre était parfaitement propre ; au bout de deux années, il n'était pas encore corrodé.

Encouragés par ces résultats, les ingénieurs de Seraing montèrent en 1897 un moteur de 200 chevaux du type « Simplex » à un seul cylindre et à quatre cycles. Ce moteur fut mis en marche au mois d'avril 1898, et l'installation fit l'objet d'un mémoire présenté au Congrès de l'*Iron and Steel Institute* (3) par M. A. Greiner, directeur général de la Société Cockerill. Quant au fonctionnement du moteur, il a fait l'objet d'une étude de Witz, publiée le 26 août 1898 (4) A la suite de son mémoire, Greiner ajoutait l'indication suivante : « Si un moteur de 200 chevaux fonctionne convenablement et sans arrêt pendant six mois, les maîtres de forges seront naturellement amenés à installer une machine de 500 ou 800 chevaux pour actionner leurs soufflantes, ou un convertisseur, ou même un train de laminoirs. »

Le rapport de Witz, publié trois mois plus tard, présentait la question sous un jour tout à fait favorable. Les essais avaient été faits par Witz lui-même, en collaboration avec le Prof. Hubert, de l'Université de Liège, les ingénieurs Bailly et Kraft, de la Compagnie Cockerill, et Deboutteville, le constructeur de la machine. Le gaz était dirigé dans trois paires de scrubbers à coke, puis dans le cylindre du moteur par l'intermédiaire d'un réservoir de 300 mètres cubes. Le pouvoir calorifiquee de ce gaz variait de 800 à 1 000 calories, et la valeur moyenne était de 981 calories par mètre cube. Le cylindre avait 0,80 m. de diamètre ; la course du piston était de 1,0 m. et le mélange de gaz et d'air était comprimé à 7,5 atm. avant d'être enflammé. Enfin le volant pesait 15 tonnes.

Voici les résultats moyens pour une marche de 24 heures ;

Vitesse moyenne	105,2 tours par minute.
Puissance effective	181,2 »
Eau consommée au water-jacket	72,0 kilogrammes par cheval-heure.
Huile de graissage	15,0 grammes par cheval-heure.
Graisse	2,3 » » »
Température de l'eau à l'arrivée	11°,0 C.
» » à la sortie	48°-51° C.
Consommation de gaz	3,33 mètres cubes par cheval-heure.
Rendement thermique	19,5 %.

Le rapport indique que « le moteur fonctionne aussi régulièrement qu'une machine à vapeur, et que la présence de poussière dans le gaz ne gêne en rien la continuité de la marche ».

Cette même machine marche régulièrement depuis deux ans. Elle est attelée sur un moteur électrique qui marche jour et nuit. L'intérieur du cylindre ne présente rien de particulier, si ce n'est une légère pellicule brune qui ne gêne nullement la course du piston et ne modifie pas le rendement de la machine.

Un calcul basé sur les rendements fournis par cette machine a montré qu'à Seraing, où l'on fait 600 tonnes de fonte par jour, les gaz des hauts-fourneaux brûlés sous des générateurs fournissant la vapeur à des machines ordinaires donneraient une puissance de 2 300 chevaux avec un rendement thermique de 2,5 %, tandis que les mêmes gaz, employés dans des moteurs à gaz ayant un rendement de 20 %, développeraient 18 400 chevaux, soit un excédent de 16 000 chevaux correspondant à un excédent de 2 667 chevaux par 100 tonnes de fonte produites en 24 heures.

Ces intéressants résultats ont eu pour conséquence de susciter de nouvelles recherches à Hœrde (Allemagne) et à Differdingen (Luxembourg). A Hœrde on essaya un moteur Dentz, et à Differdingen un moteur « Simplex ». Mais c'est la Société Cockerill qui, cette fois encore, se tint à la tête du mouvement, et, en 1899, elle mit en service le plus gros moteur à gaz à un seul cylindre qui ait jamais été construit. Ce moteur, du système Deboutteville, fut mis en service le 2 novembre 1899 ; il était attelé directement sur le cylindre d'une des machines soufflantes. Le 9 mai 1900, M. Greiner donnait, dans

(1) *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1898, I, 33. — (2) *Ibid.*, 1895, II, 471.
(3) *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1898, I, 21. — (4) *Ibid.*, 1898, II, 130.

un mémoire présenté à l'*Iron and Steel Institute* [1], les résultats de six mois de marche continue. Ces chiffres méritent d'être cités, puisqu'ils concernent le premier moteur ayant fourni le vent au même haut-fourneau dont il consommait le gaz. En voici un résumé :

Diamètre du cylindre	1,30 mètre.
Course du piston	1,40 » .
Vitesse normale	80 tours par minute.
Pression du vent à la vitesse de 84 tours	40 centimètres de mercure.
» » 94 »	45 » » .
» » 132 »	62 » » .
Puissance développée (dans la pompe à air)	561 à 725 chevaux.
Gaz consommé par cheval indiqué	2,86 mètres cubes.
» par cheval effectif	2,33 » » .
Rendement (en puissance indiquée)	28,7 °/₀.

Si l'on compare maintenant la distribution de l'énergie calorifique, on trouve approximativement :

Transformée en travail dans le cylindre	30 °/₀
Entraînée par l'eau de refroidissement	50 »
Entraînée par les gaz d'échappement	20 »

Ces essais ont été conduits par le Prof. Hubert, de l'Université de Liège ; M. Witz, de Lille ; M. Bryan Donkin, de Londres ; le Prof. Meyer, de Göttingen, et le Prof. Dwelshauvers, de Liège.

Si l'on considère ces résultats et si l'on tient compte du fait que le moteur en question est attelé sur la soufflante depuis un an, on doit reconnaître que le problème posé par Thwaite a été résolu d'une façon complète et satisfaisante. En moins de cinq ans la question a été mise au point, et cette révolution apportée dans la marche du haut-fourneau n'est plus qu'une affaire d'application des résultats obtenus.

Le grand moteur de la Société Cockerill qui figurait à l'Exposition universelle de 1900 avec sa machine soufflante est la reproduction exacte de celui dont nous venons de parler. Il donne 700 chevaux avec du gaz de haut-fourneau, 800 avec du gaz de gazogène et 1 000 avec du gaz d'éclairage. Son prix est approximativement de 150 000 francs, soit environ 200 francs par cheval. C'est à peu près ce que coûterait une soufflante à vapeur de même puissance, non compris les chaudières et accessoires. On a déjà envisagé la possibilité de transformer en soufflantes à gaz les soufflantes à vapeur tandem horizontales existant actuellement. Il suffirait de remplacer le cylindre à vapeur par un cylindre à gaz et de réduire la longueur du cylindre à vent en proportion de l'augmentation de vitesse.

Actuellement la Société Cockerill et ses concessionnaires ont 35 000 chevaux de ce type en construction. L'ensemble des projets d'autres établissements européens doit représenter à peu près le même chiffre. Parmi les installations actuellement en cours d'exécution je citerai :

1° Seraing (Belgique). — 4 moteurs de 500 chevaux pour soufflantes de hauts-fourneaux ;

2° Differdingen (Luxembourg). — 4 moteurs de 500 chevaux pour le même objet ;

3° Hœrde (Westphalie). — 2 moteurs de 600 chevaux et 2 moteurs de 1 000 chevaux pour actionner des dynamos attelées sur des fours à carbure de calcium. Total : 3 200 chevaux ;

4° Friedenshütte (Haute Silésie). — 2 moteurs de 200 chevaux et 2 moteurs de 300 chevaux. Total : 1 000 chevaux. Ces moteurs sont destinés à actionner des dynamos ;

5° Oberhausen. — 1 moteur de 600 chevaux ;

6° Düdelingen. — 2 moteurs de 600 chevaux et 2 moteurs de 1 000 chevaux. Total : 3 200 chevaux ;

7° Kneutingen. — 2 moteurs de 500 chevaux pour soufflantes ;

8° Rœchling. — 1 moteur de 200 chevaux et 2 moteurs de 600 chevaux ;

9° Ruhrort. — 1 moteur de 500 chevaux ;

10° Barrow (Angleterre). — 1 moteur de 1 000 chevaux ;

11° Toula (près Moscou). — 3 moteurs de 600 chevaux pour soufflantes et 3 moteurs de 200 chevaux pour actionner des dynamos. Total : 2 400 chevaux ;

12° Ile d'Elbe. — 1 moteur de 1 000 chevaux.

Il serait difficile de discuter les applications de cette invention aux hauts-fourneaux américains, puisque aussi bien il n'en existe aucune. La seule raison, ou plutôt la seule excuse qu'on en puisse donner est que, depuis deux ans, les forges américaines ont été tellement occupées à gagner de l'argent qu'elles n'ont pas eu le loisir de mettre la question à l'étude. Toutefois, les résultats obtenus en Europe fournissent toutes les données nécessaires pour discuter le bénéfice que l'on pourrait retirer de ces applications faites aux Etats-Unis. Pour établir l'économie possible de force motrice dans les différentes conditions qui peuvent se présenter suivant les localités, j'ai calculé l'excédent minimum, l'excédent moyen et l'excédent maximum de force motrice que l'on peut obtenir en remplaçant nos installations à vapeur actuelles par des installations à gaz de haut-fourneau. Tous les calculs sont établis sur la base d'une production de 100 tonnes de fonte par jour.

Cas I. — *Calcul de l'excédent minimum de force motrice.* — Nous prendrons comme exemple, un gaz pauvre $\left[\frac{CO^2}{CO} = \frac{3}{5} \text{ en volumes}\right]$ et présentant la composition suivante :

CO^2	15	CH^4	1
CO	25	Az	57
H	2		

(1) *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1900, I, 109.

Nous admettrons, en outre ;
1° Que la consommation de coke est très faible (700 kilogrammes par tonne de fonte) ;
2° Que la température du vent est élevée (700° C) ;
3° Que l'on amène le vent à la pression maximum, soit 1,33 atm. ;
4° Que les réchauffeurs de vent ont un rendement minimum (50 %) et qu'ils absorbent, par conséquent, le maximum de gaz possible.

Cas II. — *Calcul de l'excédent moyen de force motrice.* — Nous prendrons, comme exemple, un gaz moyen $\left[\frac{CO^2}{CO} = \frac{1}{2} \text{ en volumes}\right]$ et présentant la composition suivante :

CO^2	12	CH^4	2
CO	24	Az	60
H	2		

Nous admettrons, en outre :
1° Que la consommation de coke est moyenne (900 kilogrammes par tonne de fonte) ;
2° Que la température du vent est moyenne (550° C) ;
3° Que l'on amène le vent à la pression de 0,67 atm. ;
4° Que les réchauffeurs ont un rendement moyen (65 %).

Cas III. — *Calcul de l'excédent maximum de force motrice.* — Nous prendrons, comme exemple, un gaz riche $\left[\frac{CO^2}{CO} = \frac{1}{5} \text{ en volumes}\right]$ et présentant la composition suivante :

CO^2	6,0	CH^4	0,5
CO	30,0	Az	63,0
H	0,5		

Nous admettrons, en outre :
1° Que la consommation de coke est maximum (1045 kilogrammes par tonne de fonte) ;
2° Que la température du vent est basse (400° C) ;
3° Que l'on amène le vent à la pression minimum, soit 0,33 atm. ;
4° Que le rendement des réchauffeurs est maximum (80 %).

En effectuant les calculs, j'ai pu réunir dans le tableu ci-dessous la valeur de l'excédent de puissance réalisable, d'une part en employant des chaudières et des machines à vapeur, d'autre part en employant des moteurs à gaz.

	Cas I	Cas II	Cas III
Volume de gaz par 100 kilogrammes de fonte (eu mètres cubes)	307	404	503
Pouvoir calorifique du gaz par mètre cube	900	953	986
Pouvoir calorifique du gaz par 100 kilogrammes de fonte	276 300	385 012	495 958
Perte par fuites (supposée égale à 10 %)	27 630	38 501	49 596
Pouvoir calorifique nette du gaz restant	248 670	346 511	446 362
Poids du vent (en kilogrammes) par 100 kilogrammes de fonte	312	388	462
Volume du vent (en mètres cubes) par 100 kilogrammes de fonte	241	300	357
Unités de chaleur dans le vent	80 210	60 900	48 362
Chaleur à fournir aux réchauffeurs	160 460	93 700	60 450
Pouvoir calorifique net du gaz disponible pour les chaudières ou le moteur à gaz	88 210	252 810	385 910
Puissance équivalente du gaz ci-dessus (rendement supposé : 100 %) exprimée pour 100 tonnes de fonte par jour	5 770	16 500	25 200
Puissance indiquée fournie par un moteur à gaz fonctionnant avec ce gaz (rendement supposé : 30 %)	1 730	4 950	7 560
Puissance indiquée nécessaire pour fournir le vent, plus 10 % pour l'aspiration, la manœuvre des pompes, etc.	640	460	270
Excédent de puissance indiquée, en employant le moteur à gaz, pour une production journalière de 100 tonnes de fonte	1 090	4 490	7 290

Remarques. — L'excédent de 1090 chevaux, dans le cas n° 1, peut être obtenu dans les conditions que nous avons indiquées, c'est-à-dire lorsque ces conditions sont aussi défavorables que possible à la production de force motrice au moyen du gaz de haut-fourneau. Cette hypothèse concorde avec la pratique moderne sur tous les points, sauf un seul : le rendement minimum des appareils à air chaud. Il est inutile de démontrer qu'une installation consommant le minimum de combustible, et dans laquelle le vent est soufflé à la pression maximum et à la température maximum, est précisément aussi une installation qui possède — ou du moins doit posséder — des réchauffeurs du type le plus perfectionné, et, par conséquent, de rendement maximum. Si donc nous modifions cette dernière hypothèse, et si nous supposons qu'au lieu d'employer des réchauffeurs à 50 % de rendement, nous employons des appareils modernes ayant un rendement de 75 %, le moteur à gaz développera alors théoriquement 2 780 chevaux, soit un excédent de 2 140 chevaux sur la puissance nécessaire au service du haut fourneau lui-même. C'est donc ce chiffre qui représente le minimum réel de puissance disponible pour un haut fourneau de type moderne, marchant dans les conditions les plus économiques pour la production de la fonte (ce chiffre se rapporte toujours à une production de 100 tonnes par 24 heures).

Le 2e cas que nous avons examiné fournit un chiffre qui peut s'appliquer, non pas au dernier type de haut-fourneau, mais au type moyen de fourneau faisant 100 à 200 tonnes de fonte par 24 heures.

Ces fourneaux étaient considérés comme d'excellents appareils il y a vingt ans, et il en existe encore en feu à l'est des Alleghenies.

Le 3[e] cas s'applique assez bien aux anciens hauts-fourneaux de faible puissance, marchant avec beaucoup de combustible, en d'autres termes aux appareils moyens d'il y a trente ou quarante ans. La seule réserve à faire est que, dans ce même cas, nous avons supposé un rendement maximum aux appareils à air chaud. En admettant, au contraire, un rendement minimum, le chiffre obtenu devrait subir une légère réduction ; mais il ne s'agit ici que d'une approximation grossière, et nous allons voir, par un exemple, qu'elle se rapproche, en somme, de la réalité.

Pour montrer l'exactitude de ces conclusions générales, il est intéressant de contrôler les chiffres de puissance, en calculant la force motrice réellement développée par une chaudière et une machine à vapeur, et en recherchant si elle concorde avec les résultats de la pratique réelle.

Nous considérerons donc l'excédent de gaz disponible, et nous supposerons qu'il est transformé en travail mécanique avec des rendements respectifs de : 3 %, (rendement pratique faible), 6 % (rendement pratique satisfaisant) et 12 % (rendement maximum réalisable).

Le cas I (*a*) correspond au cas I du calcul précédent, c'est-à-dire représente les meilleures conditions de la pratique moderne, mais avec rendement *faible* pour les appareils à air chaud. Le cas I (*b*) est une modification, dans laquelle on admet au contraire que les réchauffeurs ont un bon rendement.

	Cas I (*a*)	Cas I (*b*)	Cas II	Cas III
Puissance du gaz (rendement supposé : 100 %) pour une production de 100 tonnes de fonte par 24 heuses	5 770	9 260	16 500	25 200
Puissance indiquée nécessaire au service du haut fourneau, pour une production de 100 tonnes par 24 heures	640	640	460	270
(1) Puissance indiquée obtenue par machine à vapeur pour un rendement supposé de 12 %	690	1 110	1 980	3 000
(1) Excédent de puissance dans cet exemple	50	470	1 520	2 750
(2) Puissance indiquée obtenue par machine à vapeur pour un rendement supposé de 6 %	345	555	990	1 500
(2) Excédent de puissance dans cet exemple	[— 295]	[— 85]	430	1 230
(3) Puissance indiquée obtenue par machine à vapeur pour un rendement supposé de 3 %	170	280	495	750
(3) Excédent de puissance dans cet exemple	[— 470]	[— 360]	35	480

Les chiffres relatifs à l'exemple (1) sont purement théoriques, en ce sens qu'ils représentent les meilleurs résultats qu'on puisse obtenir avec les meilleures chaudières et les meilleures machines à vapeur travaillant avec leur rendement maximum. Ces chiffres peuvent d'ailleurs être mis en parallèle avec ceux que M. Gordon a établis en se basant sur la même hypothèse et qu'il a publiés récemment (1). Si l'on considère toutes les difficultés que présente la conduite du haut-fourneau, on peut admettre à coup sûr qu'ils correspondent à un idéal irréalisable.

Les chiffres relatifs à l'exemple (2) représentent à peu près les meilleurs rendements que l'on puisse obtenir dans la pratique actuelle du haut-fourneau. La puissance récupérable représente exactement ce qu'il faut pour le service du haut-fourneau lui-même, plus un excédent de 430 chevaux.

Enfin l'exemple (3) se rapproche davantage des conditions de marche d'un petit haut-fourneau à soufflante actionnée par une machine à vapeur. On voit qu'il laisse nettement un déficit si les conditions de marche du fourneau sont bonnes (faible consommation de coke) et qu'il fournit juste la force nécessaire si la marche est ordinaire.

Nous terminerons en donnant quelques applications spécifiques de ces calculs à la pratique américaine actuelle, de façon à contrôler dans une certaine mesure les conclusions que nous avons établies.

Cas III. — Comme exemple, nous prendrons la marche d'un petit fourneau à spiegel de Pensylvanie, dont les conditions de marche, en ce qui concerne la consommation de combustible et les rendements généraux, cadrent avec celles que nous avons données pour le 3[e] cas, et peuvent être considérées comme typiques pour les bons fourneaux d'il y a cinquante ans.

Conditions

Composition du gaz en volume :

Acide carbonique	3 %
Oxyde de carbone	33 »
Hydrogène	2 »
Azote	62 »
Spiegel produit	6 818 kilogrammes par 24 heures
Combustible employé	29 000 » »
Fondant employé	19 500 » »
Carbone dans le spiegel	4 %
» » combustible	85 »
» » fondant	11 »
Rendement des appareils à air chaud (à tubes)	30 %
Gaz perdu par fuites	10 »
Pression du vent	0,75 kilogramme par cm²

(1) *Iron Age*, 18 octobre 1900.

RÉSULTATS DU CALCUL

Pouvoir calorifique du gaz		1 052 calories par mètre cube
Volume de gaz par jour		137 204 mètres cubes
Effet calorifique par jour		144 338 000 calories
Chaleur absorbée pour le chauffage du vent, par jour		50 000 000 »
Puissance indiquée de la machine		150 chevaux

CONCLUSIONS

Effet calorifique du gaz, par jour		144 338 000 calories
Perte (10 %)	14 433 800	
Chauffage du vent	50 000 000	
		64 434 000 »
Excédent utilisable comme combustible		79 900 000 calories
Puissance correspondante (rendement supposé : 100 %)		5 200 chevaux
Puissance récupérable par moteur à vapeur (rendement : 3 %)		165 »
» » par moteur à gaz (rendement : 30 %)		1 650 »
Excédent net en employant le motenr à vapeur		15 »
» » le moteur à gaz		1 500 »

Remarques. — Ce petit haut-fourneau fournissait à peine la force nécessaire à sa conduite. Avec un moteur à gaz, il serait resté un excédent de 1 500 chevaux, correspondant à 22 000 chevaux par 100 tonnes de fonte et par 24 heures. Ces 1500 chevaux auraient suffi pour toute la machinerie auxiliaire de l'installation, et l'on aurait économisé environ 250 francs de charbon par jour. Je m'empresse d'ajouter que le cas de ce haut-fourneau est un cas extrême, et que je ne l'ai cité que pour mettre en lumière l'exactitude des conclusions relatives au cas III.

Cas I (b). — Nous prendrons l'exemple d'une marche moderne donnant des résultats satisfaisants, c'est-à-dire avec consommation très faible de coke, et nous laisserons le cas moyen pour la fin, précisément à cause de sa plus grande importance relative.

Les données sont empruntées à un mémoire de J. Whiting (1), et concernent un haut-fourneau de l'*Illinois Steel Company*, à Chicago.

Les gaz de ce haut-fourneau sont exceptionnellement pauvres $\left[\frac{CO^2}{CO} = \frac{2}{3}\right]$ et la consommation de combustible n'est que de 750 kilogrammes par tonne de fonte.

CONDITIONS

Composition du gaz en volume :

Acide carbonique	15,7 %
Oxyde de carbone	23,5 »
Hydrogène	1,2 »
Azote	59,6 »
Fonte produite en 24 heures	130 tonnes
Coke consommé par 100 kilogrammes de fonte	75 kilogrammes
Carbone dans le combustible, pour 100 kilogrammes de fonte	64 »
Carbone dans 100 kilogrammes de fonte	3,75 »
Rendement des appareils à air chaud	70 %
Rendement des chaudières et machines	5 »
Volume de vent par minute	247 mètres cubes
Pression du vent	0,75 atmosphère
Température du vent	850°C

CALCUL

Pouvoir calorifique du gaz par mètre cube	743 calories
Volume de gaz par 100 kilogrammes de fonte	332,5 mètres cubes
Puissance calorifique du gaz par 100 kilogrammes de fonte	247 000 calories
Calories nécessaires pour le chauffage du vent, par 100 kilogrammes de fonte	125 854 »
Puissance indiquée de la machine par 100 kilogrammes de fonte	220 chevaux

CONCLUSIONS

Effet calorifique du gaz par 100 kilogrammes de fonte		247 000 calories
Perte (10 %)	24 700	
Chauffage du vent	97 070	
		131 770 »
Excédent de calories disponibles		115 230 calories
Excédent par 100 tonnes de fontes en 24 heures		115 230 000 »
Puissance correspondante en chevaux (Rendement supposé : 100 %)		7 530 chevaux
Puissance récupérable par moteur à vapeur (rendement supposé : 5 %)		375 »
Excédent de puissance disponible par 100 tonnes de fonte en 24 heures		155 »
Puissance récupérable par moteur à gaz (rendement supposé : 30 %)		2 260 »
Excédent de puissance par 100 tonnes de fonte en 24 heures		2 040 »

(1) *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, juin 1891.

Remarques. — Ce résultat est inférieur de 100 chevaux au minimum calculé précédemment, mais nous avons admis ici une perte de 10 %, ce qui peut être considéré comme très large, et chaque réduction de 1 % sur ce coefficient de perte correspond à une augmentation de 160 chevaux dans l'excédent de puissance disponible.

Cas II. — C'est le cas d'une marche moyenne normale. Nous prendrons comme exemple une installation pensylvanienne de 3 hauts-fourneaux produisant ensemble 2 600 tonnes de fonte par semaine.

Conditions

Composition du gaz en volume :

Acide carbonique	9,0 %
Oxyde de carbone	27,0 »
Hydrogène	1,8 »
Azote	62,2 »
Fonte produite par jour	370 tonnes
Combustible par 100 kilogrammes de fonte	100 kilogrammes
Carbone dans le combustible par 100 kilogrammes de fonte	82,9 »
» » fondant » » »	4,6 »
Carbone dans 100 kilogrammes de fonte	3,1 »
Rendement des appareils à air chaud	60 %
» des chaudières et machines	4,5 »
Pression du vent par centimètre carré	1,3 kilogramme
Température du vent	555°C

Calcul

Pouvoir calorifique du gaz par mètre cube	873 calories
Volume de gaz par 100 kilogrammes de fonte	434,7 mètres cubes
Effet calorifique du gaz par 100 kilogrammes de fonte	379 490 calories
Calories nécessaires pour le chauffage du vent par 100 kilogrammes de fonte	90 500 »
Puissance indiquée des soufflantes	950 chevaux
» » des machines auxiliaires, pompes, etc...	65 »

Conclusions

Effet calorifique des gaz par 100 kilogrammes de fonte		379 490 calories
Perte (10 %	37 950	
Chauffage du vent	92 500	
		128 450 »
Excédent disponible		251 000 calories
» par 100 tonnes de fonte par jour		251 000 000 »
Puissance correspondante (rendement 100 %)		16 400 chevaux
Puissance par machines à vapeur (rendement supposé : 4,5 %)		738 »
Déficit par 100 tonnes de fonte par jour		**277** »
Puissance par moteurs à gaz (rendement supposé : 30 %)		4 920 »
Excédent par 100 tonnes de fonte par jour		**3 900** »
Déficit actuel pour 370 tonnes par jour		**1 025** »
Excédent réalisable avec moteurs à gaz pour 370 tonnes par jour		**14 400** »

Remarques. — Les trois hauts-fournaux dont nous venons de parler absorbent actuellement 800 chevaux, qui leur sont fournis par des chaudières chauffées au charbon. Le reste de l'installation absorbe 10 000 chevaux, fournis également par des chaudières chauffées au charbon. Or, le calcul ci-dessus montre que toute cette force pourrait être produite en utilisant dans des moteurs spéciaux les gaz des fourneaux eux-mêmes. L'économie de charbon se monterait annuellement à 750 000 francs au moins. Le prix des moteurs à gaz nécessaires au service de toute l'installation serait d'environ 2 500 000 francs.

J'ai voulu citer cet exemple en dernier, parce qu'il donne une idée très exacte de la révolution économique qui résulterait de l'utilisation des gaz de haut-fourneau à la production de force motrice.

Marche de l'opération Talbot (Martin continu).

(*Stahl und Eisen*, vol. XXX, p. 263.)

Depuis le mois de septembre 1899, les *Pencoyd Iron Works* appartenant à la *Roberts Company* pratiquent l'opération Martin continue d'après le système imaginé par Benjamin Talbot (1).

Le four actuel a une capacité d'environ 72,5 tonnes ; mais, d'après Talbot, un four de 110 à 130 tonnes serait encore préférable et fournirait une marche plus économique. L'installation de Pencoyd comprend un four oscillant du système Wellmann modifié par Talbot. L'une des parois présente trois portes, dont l'une est munie d'une rigole pour l'évacuation de la scorie. Les autres portes permettent l'introduction de métal *liquide* dans le four Le trou de coulée est aménagé sur la paroi opposée du four. Primitivement, l'installation comprenait un cubilot de 3,05 m. de diamètre. La fonte était coulée dans une poche de 15 tonnes qui était portée jusqu'au Martin au moyen d'une grue. Actuellement un second cubilot est en construction et un troisième en projet.

Avec un seul cubilot il est actuellement impossible d'alimenter continuellement le Martin avec de la fonte liquide. le cubilot devant être arrêté le dimanche et le lundi pour les réparations ; en sorte que, pendant cet intervalle, on est obligé d'alimenter le Martin avec du métal froid Dès que le second cubilot sera prêt, l'opération pourra être conduite exclusivement avec de la fonte liquide

Le procédé Talbot est caractérisé par ce fait que, d'une part, on coule sur le bain d'acier de la fonte liquide ou du métal déjà partiellement affiné ainsi que des battitures de laminoir, et que, d'autre part, on retire du four une quantité correspondante d'acier fini et de scorie, les deux opérations s'effectuant successivement, mais d'une façon continue et sans que le four soit jamais complètement vide.

La chimie du procédé consiste dans l'action, sur la fonte brute liquide, d'une scorie extrabasique et ferrugineuse, qui élimine le silicium, le carbone et le phosphore Cette réaction s'effectue aussi bien par le passage de la fonte à travers la couche de scorie basique liquide que par le simple contact de ces deux masses. Il faut remarquer, en effet, que la fonte brute amenée dans le four est moins dense que le métal fini qui constitue la masse principale de la charge. Elle reste donc au-dessus de l'acier fini et se trouve ainsi en contact avec la scorie jusqu'à ce qu'elle ait été elle-même affinée.

La composition du bain initial est à peu près la même que dans l'opération Martin ordinaire. En général, la charge occupe 60 à 75 % du volume total du four. On commence par former sur la tôle un lit de scorie oxydante et basique, en chargeant à la fois des battitures de laminoir, du calcaire et du minerai pur. On incline alors légèrement le four, de manière à surélever la porte de chargement, et l'on fait arriver la fonte liquide. Il se produit dès le début un bouillonnement très violent, dû au dégagement d'oxyde de carbone. Lorsque ce bouillonnement est calmé, on incline le four pour évacuer une partie de la scorie dont le pouvoir oxydant est devenu presque nul, et l'on reconstitue cette scorie par addition de minerai de fer, de battitures, de calcaire et parfois d'un peu de minerai de manganèse (dans le cas de fontes sulfureuses.

On recommence ces trois opérations (addition de fonte, coulée de scorie, chargement de matières basiques) jusqu'à ce que la charge de métal soit suffisante. On coule alors une partie du métal affiné. Le trou de coulée se trouve à quelques centimètres au-dessous de la couche de scorie lorsque le four est horizontal, de sorte qu'en inclinant celui ci dans le sens voulu, on ne coule que du métal affiné. On évite ainsi tous les inconvénients que l'on rencontre lorsqu'on coule d'un seul coup la charge entière d'un Martin. En outre, le métal coulé étant totalement exempt de scorie, on évite la rephosphoration de l'acier pendant l'opération de la recarburation. Celle-ci est conduite à la manière ordinaire, dans la poche de coulée. L'acier restant dans le four forme le bain initial nécessaire à une nouvelle opération.

Pour l'opération Talbot, la charge type doit répondre à peu près à la composition suivante :

Le bain contient 30,4 tonnes de métal donnant à l'analyse :

Carbone	0,07 %	Phosphore	0,038 %
Soufre	0,046 »	Manganèse	0,17 »

La scorie qui recouvre cette charge contient :

Fer	10,29 %	Acide phosphorique	8,68 %
Silice	15,39 »	Oxyde de manganèse	7,58 »

Voici maintenant, à titre d'exemple, quelle a été la marche pour une opération.

A 9 h. 50 du matin on a ajouté au bain 1,6 tonne de battitures de laminoirs et 136 kilogrammes de minerai ; la teneur en fer de la scorie a été ainsi portée à 23,14 %, tandis que la silice tombait à 9,70 % et l'acide phosphorique à 6,30 %.

Au bout de 5 minutes on a coulé du cubilot, directement dans le four, 7,1 tonnes de fonte ayant la composition suivante :

Carbone	3,56 %	Manganèse	1,34 %
Soufre	0,04 »	Silicium	0,52 »
Phosphore	0,796 »		

La charge totale du four contient alors 0,61 % de carbone et 0,182 % de phosphore.

La réaction s'est effectuée de 9 h. 55 à 10 h. 5 du matin. A ce moment, on a prélevé une éprouvette, qui contenait :

Carbone	0,48 %	Phosphore	0,077 %
Soufre	0,048 »	Manganèse	0,17 »

(1) Voir H. M. Howe. — *Moniteur sientifique*, août 1900, p. 502.

D'autre part, la teneur en fer de la scorie était tombée à 15,77, tandis que la teneur en silice était montée à 12,96 % et la teneur en acide phosphorique à 9,44 %.

Après avoir coulé une partie de cette scorie, on a ajouté, à 10 h. 30, 1,2 tonne de battitures de laminoirs et 590 kilogrammes de calcaire. A ce moment la scorie contenait :

Fer	14 %
Silice	15,25 »
Acide phosphorique	10,01 »

On a alors coulé du cubilot 6,35 tonnes de fonte titrant :

Carbone	3,68 %	Manganèse	1,36 %
Soufre	0,036 »	Silicium	0,55 »
Phosphore	0,772 »		

Le mélange correspondait alors à 0,75 % de carbone et 0,158 % de phosphore Une fois la réaction effectuée, la charge totale représentait 43,86 tonnes de métal présentant la composition suivante :

Carbone	0,73 %	Phosphore	0,102 %
Soufre	0,005 »	Manganèse	0,18 »

La scorie contenait 18,91 % de fer, 14,85 % de silice et 9,42 % d'acide phosphorique.

A 10 h. 35 on a ajouté 272 kilogrammes de minerai de manganèse, puis 1 134 kilogrammes de battitures de laminoirs et 1 180 kilogrammes de calcaire. La période de bouillonnement s'est prolongée jusqu'à 1 h. 25. A ce moment, l'analyse du métal donnait :

Carbone	0,08 %	Phosphore	0,017 %
Soufre	0,05 »	Manganèse	0,18 »

La teneur en fer de la scorie était tombée à 18,54 %. Après une seconde addition de 2 040 kilogrammes de fonte, le bain présentait, à 1 h. 40, la composition suivante :

Carbone	0,10 %	Phosphore	0,021 %
Soufre	0,047 »	Manganèse	0,21 »

Cinq minutes plus tard, la scorie contenait :

Fer	15,52 %	Acide phosphorique	6,58 %
Silice	12,97 »	Oxyde de manganèse	10,82 »

Une éprouvette de l'acier coulé à 1 h. 45 donnait :

Carbone	0,14 %	Phosphore	0,028 %
Soufre	0,036 »	Manganèse	0,54 »

La charge pesait 18,9 tonnes.

Voici maintenant un exemple d'oxydation rapide. Il s'agit d'une charge à laquelle on a ajouté de la fonte à haute teneur en silicium.

Au début, le bain contenait :

Carbone	0,06 %	Manganèse	0,09 %
Soufre	0,046 »	Silicium	0,009 »
Phosphore	0,021 »		

La scorie surnageante contenait 25,14 % de fer, 9,50 % de silice et 6,85 % d'acide phosphorique.

On a ajouté 6,85 tonnes de fonte contenant :

Silicium	1,22 %	Phosphore	0,668 %
Soufre	0,066 »	Manganèse	0,36 »

Une éprouvette prélevée au bout de 10 minutes donnait à l'analyse :

Silicium	0,014 %	Phosphore	0,047 %
Carbone	0,33 »	Manganèse	0,13 »
Soufre	0,054 »		

Au bout de 45 minutes l'analyse donnait :

Carbone	0,08 %	Manganèse	0,09 %
Soufre	0,058 »	Silicium	0,014 »
Phosphore	0,023 »		

Cinq minutes après, on a ajouté 7,7 tonnes de fonte présentant la composition suivante :

Silicium	1,34 %	Phosphore	0,68 %
Soufre	0,58 »	Manganèse	0,36 »

Une éprouvette prélevée au bout de 10 minutes donnait :

Silicium	0,02 %	Phosphore	0,061 %
Carbone	0,39 »	Manganèse	0,09 »
Soufre	0,056 »		

La marche suivante fournit encore un exemple montrant la possibilité de réaliser une *réaction rapide* par des additions de faible poids.

Il s'agit d'une charge de 47,2 tonnes, coulée des cubilots dans le four à 9 h. 45 du matin et qui, à ce moment, présentait la composition suivante :

Carbone	0,06 %	Phosphore	0,022 %
Silicium	0,012 »	Manganèse	0,06 »
Soufre	0,051 »		

La scorie contenait, au même moment, 22,42 % de fer métallique, 8,80 % de silice et 10,17 % d'acide phosphorique.

Au bout de 10 minutes on coula dans le four 4,22 tonnes (soit un peu moins de 10 %) de fonte donnant à l'analyse :

Carbone	3,80 %	Phosphore	0,992 %
Silicium	0,47 »	Manganèse	0,36 »
Soufre	0,065 »		

Théoriquement, le mélange devait alors contenir :

Carbone	0,37 %
Phosphore	0,102 »

Après addition de 362,9 kil. de battitures à 9 h. 57 du matin, la charge était assez chaude pour être coulée. Le métal contenait alors :

Carbone	0,13 %	Phosphore	0,053 %
Silicium	0,010 »	Manganèse	0,10 »
Soufre	0,048 »		

Au même moment, la scorie ne contenait plus que 12,48 % de fer, 11,41 % de silice et 13,08 % d'acide phosphorique. On coula enfin à 10 h. 20. La composition de l'acier était la suivante :

Carbone	0,14 %	Phosphore	0,046 %
Soufre	0,056 »	Manganèse	0,36 »

Le moyen capital pour obtenir une réaction rapide et un rendement élevé à un prix de revient aussi bas que possible consiste à réaliser des températures bien uniformes. Le four Siemens-Martin n'est pas un appareil économique au point de vue du chauffage, et sa durée peut être fortement réduite par des variations de température trop considérables. Dans la pratique ordinaire, la représentation graphique des variations de température fournit un diagramme composé de courbes successives en dents de scie. Toute méthode qui a pour effet d'annuler ou tout au moins d'atténuer ces variations constitue donc un progrès. Or, cette méthode est précisément réalisée lorsqu'on opère sur de grandes masses de métal liquide, auquel on ajoute des charges de fonte également liquide. De cette manière on réduit également la main d'œuvre.

Dans la pratique ordinaire, le chauffage de la charge de scraps exige un temps beaucoup trop considérable.

Lorsqu'on a essayé, pour la première fois l'opération Talbot, on avait craint tout d'abord que cette opération ne présentât de grosses difficultés, et l'on craignait surtout que la paroi du four ne se détruisît rapidement dans la zone qu'occupe la scorie. Par suite de la coulée d'une partie du métal et de la charge d'une nouvelle quantité de fonte liquide, la zone critique est représentée par une bande d'environ 100 millimètres de largeur. Or, les craintes que l'on avait conçues ne se sont pas trouvées justifiées après cinq mois de marche. Après chaque coulée de métal, on se borne à recomposer le garnissage du four en chargeant un mélange de dolomite crue et de 5 % de colophane. La présence du bain de métal empêche que la matière ne s'éparpille, inconvénient qui se produit lorsqu'on répare un Martin ordinaire entièrement vide, des fragments se détachant toujours des parois pour tomber sur la sole.

Talbot a également proposé de charger directement la fonte venant du haut-fourneau. A Pencoyd, où l'on ne produit pas de fonte, celle-ci doit être repassée au cubilot avant d'être chargée dans l'appareil d'affinage. En employant la fonte de haut fourneau, il suffirait d'employer un four intermédiaire, simple réservoir où l'on coulerait les charges du haut-fourneau et d'où l'on coulerait les charges nécessaires au Martin. Dans ce four intermédiaire le métal subirait un commencement d'affinage, ce qui allégerait d'autant le travail du Martin.

Le procédé Talbot fonctionne à Pencoyd depuis le mois de septembre 1899. On fait en général vingt-six charges par semaine, et au maximum vingt-huit. Nous avons déjà dit que les réparations des cubilots se font au commencement de chaque semaine, et que, pendant toute la durée de ces réparations, on charge au Martin de la fonte froide. Lorsque le matériel et l'outillage auront été complétés, on ne chargera plus que de la fonte liquide, et alors on pense faire, chaque semaine, trente-deux à trente-quatre opérations portant chacune sur 20 tonnes. Cette marche correspondrait à la production hebdomadaire de douze à treize charges d'un Martin basculant de 50 tonnes, dont les charges seraient coulées entièrement, d'après la méthode suivie jusqu'ici, et remplacées par de la fonte froide. Avec un Martin ordinaire où l'on passe de la fonte venant du haut-fourneau par un four intermédiaire, et où l'on charge 50 % de scraps préalablement réchauffés, le nombre des opérations peut atteindre seize à dix-sept par semaine. En doublant la capacité du four on doublerait la production dans le même temps. Mais c'est là une circonstance qui s'applique aussi bien à l'opération Talbot qu'à l'opération Martin ordinaire.

Un avantage particulier à l'opération continue est qu'elle fournit une scorie moins riche en fer que l'opération Martin ordinaire. Dans cette dernière, la teneur en fer de la scorie est en moyenne de 16 %, tandis qu'elle tombe à 12 % dans l'opération Talbot.

D'autre part, dans l'opération Martin ordinaire, toute la charge est coulée à la fois dans une poche,

dont les dimensions sont évidemment d'autant plus grandes que la capacité du four est elle-même plus considérable. Or, la manœuvre de pareilles masses de métal fondu présente toujours des dangers. L'opération continue, au contraire, permet d'approprier les charges aux besoins de l'aciérie. Elle évite les à-coups et facilite la régularité du travail.

Sur le recuit de la fonte blanche

Par **M. Charles James.**

(*The Journal of the Franklin Institute*, 1900, p. 227.)

Les renseignements qui suivent ne sont pas le résultat d'expériences de laboratoire, mais le résumé de résultats obtenus dans la pratique courante depuis un grand nombre d'années. Bien que ces recherches aient été surtout faites pour servir de guide dans les opérations industrielles, elles m'ont paru présenter, au point de vue métallurgique, un intérêt suffisant pour faire l'objet d'une publication.

Les fontes employées dans ces opérations étaient toutes des fontes Bessemer, obtenues au coke. Les charges de cubilot consistaient en mélanges de fonte grise et de fonte blanche, dont voici les compositions :

	Carbone combiné	Carbone graphitique	Si	Mn	S	P
Fonte blanche	3,50	0,50	0,50	0,20	0,08	0,08
Fonte grise	0,50	3,50	1,30	0,30	0,02	0,03

Les charges comprenaient 15 à 25 % de fonte blanche, 50 à 60 % de fonte grise et 20 à 30 % de scraps provenant d'opérations antérieures. Les dosages étaient calculés d'après la variation des divers constituants de la fonte et le type de moulage que l'on voulait réaliser.

La composition des charges était réglée d'après la teneur en silicium, que l'on fixait entre 1,20 et 0,90 %. On adoptait les teneurs élevées lorsqu'on cherchait à obtenir un métal très chaud et très fluide.

La composition moyenne de tous ces mélanges était la suivante :

Carbone	3,40-3,80 %	Soufre	0,05-0,04 %
Silicium	0,90-1,20 »	Phosphore	0,04-0,05 »
Manganèse	0,35-0,20 »		

Le métal était quelquefois fondu dans un cubilot, mais plus généralement dans un four à vent. Les charges du four à vent pesaient 3 à 5 tonnes, et le métal n'était chargé que lorsque le four avait été préalablement porté à la température de fusion. Le temps nécessaire à la fusion variait de 3 heures un quart à 3 heures trois quarts. Dès que la charge était fondue, on râblait avec soin le bain, de manière à obtenir un mélange aussi homogène que possible. On prélevait alors des éprouvettes de 10 centimètres de long et 3 centimètres de diamètre, et, aussitôt le métal solidifié, ces éprouvettes étaient brisées. Elles présentaient généralement une cassure grise ou fortement truitée, et les opérations suivantes étaient conduites en conséquence. Le finissage du métal exigeait encore généralement de 30 à 45 minutes, et on le continuait jusqu'à ce qu'une nouvelle éprouvette ne présentât plus trace de fonte grise. Toutefois, les moulages obtenus dans ces conditions renfermaient souvent une petite quantité de graphite, dont la présence doit être attribuée aux conditions variables de refroidissement ; mais cette teneur en graphite excédait rarement 0,5 %, ainsi que le montre l'analyse suivante, moyenne d'un grand nombre d'essais :

Carbone combiné	3,02 %	Manganèse	1,20 %
Carbone graphitique.	0,47 »	Soufre.	0,05 »
Silicium	0,78 »	Phosphore	0,04 »

Les charges du four à recuire pesaient de 2 à 3 tonnes. Tantôt les moulages étaient chargés directement dans le four, de manière qu'ils fussent soumis à l'action directe de la flamme et des gaz ; tantôt ils étaient chargés dans des caisses closes en fonte ou en fer. Sauf en ce qui concerne la battiture, les résultats obtenus étaient toujours les mêmes dans les deux cas, aussi bien aux essais chimiques qu'aux essais physiques, pourvu que le traitement fût réglé de manière à compenser la différence du mode de chargement. Les moulages enfermés dans des caisses s'échauffent évidemment moins vite que ceux que l'on charge directement. D'autre part, les moulages en caisses retiennent plus longtemps leur chaleur, et, comme l'effet du recuit se prolonge encore quelque temps après que la masse a commencé à se refroidir, le temps total nécessaire à l'opération est sensiblement le même dans les deux cas.

Le poids des divers moulages traités variait de 15 grammes à 1 tonne. Le temps nécessaire à la transformation du carbone — transformation dont je parlerai plus loin — variait de 3 heures un quart à 10 heures à partir du moment où les pièces avaient atteint la température normale nécessaire au recuit. La température à laquelle se produit la transformation du carbone dans les moulages du type décrit plus haut est comprise entre le point de fusion de l'argent et celui du cuivre. Elle est donc approximativement de 1 850° F.

Le changement de condition du carbone, dans les fontes de composition variable, se produit lui-même à des températures variables. Les limites de température entre lesquelles se produit ce changement ne sont d'ailleurs pas très étendues. Elles sont en relation directe avec la température de solidifi-

cation du métal considéré, laquelle dépend elle-même, en grande partie, des proportions relatives de carbone silicium, manganèse et soufre.

Pour des fontes de même composition, le temps nécessaire pour effectuer le recuit dépend de la surface de section du moulage. Voici un exemple :

Deux moulages, de composition chimique très analogue avant recuit, mais de sections différentes, pesaient respectivement 53 livres et 1 890 livres. Après 3 heures un quart de recuit, le plus petit moulage avait la composition suivante :

Carbone combiné	0,61 %
Carbone graphitique	2,83 »

et celle du plus gros était :

Carbone combiné	2,65 %
Carbone graphitique	1,85 »

Ce dernier moulage dut être rechargé et recuit à nouveau pendant 3 heures un quart. Au bout de ce temps, sa composition chimique était sensiblement la même que celle du petit moulage.

La transformation du carbone dans les moulages soumis au recuit, quoique graduelle, est cependant tout à fait uniforme dans une section transversale de la pièce. Jamais on n'a pu observer un noyau de métal dur enveloppé d'une matrice de métal plus doux. A quelque période que l'on arrête l'opération du recuit, la surface totale d'une cassure quelconque présente toujours une uniformité parfaite dans la condition du métal, pourvu évidemment que le métal primitif soit homogène et que le recuit ait été donné d'une façon bien uniforme à toutes les parties de la pièce

Nous allons maintenant étudier la nature de la transformation ou des transformations qui se produisent dans le moulage au cours du recuit, et, pour faciliter cette étude, nous allons prendre l'analyse d'un moulage-type, avant et après recuit.

	Avant recuit	Après recuit
Carbone combiné	2,60 %	0,82 %
Carbone graphitique	0,72 »	2,75 »
Silicium	0,71 »	0,75 »
Manganèse	0,11 »	0,108 »
Soufre	0,045 »	0,04 »
Phosphore	0,039 »	0,039 »

D'après ces analyses, on voit tout de suite que le seul changement produit par le recuit porte sur l'état du carbone, dont une forte proportion est passée de l'état combiné à l'état graphitique. Je tiens à ajouter tout de suite que si j'emploie, pour plus de commodité, le terme « graphitique », en réalité, l'état du carbone, après recuit, diffère profondément, non seulement de celui du graphite naturel, mais même de celui du graphite qui se sépare dans la fonte grise pendant le refroidissement. C'est précisément de ce point que je vais parler.

On a déjà montré que les proportions relatives de carbone graphitique et de carbone combiné, dans un échantillon de fonte ayant subi le recuit, dépendent du traitement calorifique qu'il a subi, lequel doit dépendre lui-même de la composition chimique du métal et de la section de la pièce. Il reste à rechercher quel effet exercent les autres constituants de la fonte sur la transformation du carbone. Jusqu'ici, la question n'a été étudiée que pour le silicium, le manganèse et le phosphore. De ces éléments, on peut tout de suite mettre de côté le phosphore ; je me borne à dire que son action est nulle, du moins aux faibles teneurs sous lesquelles il existe dans nos moulages.

En ce qui concerne le soufre, les recherches ne sont pas encore achevées ; mais elles sont en bonne voie, et je compte en donner les résultats dans un avenir très prochain.

Restent le silicium et le manganèse. Ces deux éléments exercent une grande influence sur le carbone pendant l'opération du recuit, la présence du silicium étant même une condition indispensable de la transformation du carbone. Dans les fontes à faible teneur en silicium, il est extrêmement difficile, et parfois même impossible, de réaliser cette transformation, quelque temps que l'on prolonge le traitement thermique. Ce fait est mis en évidence par l'exemple suivant :

Un moulage de 5/16 pouce d'épaisseur, pesant moins d'une livre et présentant la composition suivante :

Carbone combiné	2,08 %	Silicium	0,42 %
Carbone graphitique	0,00 »	Manganèse	0,05 »

a été soumis au traitement habituel. Après un recuit de 3 heures un quart, le métal était encore dur ; il présentait la cassure habituelle de la fonte blanche, et, à l'analyse, il donnait :

Carbone combiné	1,97 %
Carbone graphitique	0,00 »

Après un second recuit de 3 heures un quart, l'aspect n'avait pas changé, et l'analyse donnait :

Carbone combiné	1,98 %
Carbone graphitique	traces

Après un troisième recuit de 3 heures un quart, le métal était encore dur, présentait la cassure habituelle de la fonte blanche, et donnait à l'analyse :

Carbone	1,90 %
Carbone graphitique	0,14 »

Ainsi, après 10 heures un quart de recuit et après avoir passé trois fois par les phases beaucoup plus

longues d'échauffement et de refroidissement graduels, la proportion de carbone combiné transformé en carbone graphitique n'était encore que de 0,14 %.

Or, dans l'exemple ci-dessus, les proportions de carbone, de manganèse et de silicium sont relativement faibles.

Prenons maintenant un autre exemple : celui d'un métal à plus haute teneur en carbone et manganèse. Après des recuits répétés, l'analyse donnait :

Carbone combiné	1,76 %	Silicium	0,31 %
Carbone graphitique	1,08 »	Manganèse	0,126 »

Le métal était encore dur, présentait une cassure blanche et ne pouvait être travaillé à l'outil.

Ainsi donc, la quantité relative de carbone susceptible de passer de l'état combiné à l'état graphitique pendant le recuit semble être directement proportionnelle à la teneur en silicium. On peut, au surplus, s'en rendre compte par les chiffres ci-dessous, relatifs à trois échantillons prélevés sur une même coulée, recuits dans le même four, en même temps et dans des conditions identiques.

	N° 1	N° 2	N° 3
Carbone combiné	1,49 %	1,57 %	1,87 %
Carbone graphitique	1,40 »	1,33 »	1,03 »
Silicium	0,56 »	0,45 »	0,31 »
Manganèse	0,126 »	0,130 »	0,126 »

Dans cet exemple, les teneurs en carbone total et manganèse sont pratiquement les mêmes pour les trois échantillons, et elles sont relativement élevées. Seule la teneur en silicium est variable, et la transformation du carbone combiné en carbone graphitique est de moins en moins accentuée à mesure que le silicium diminue.

Il reste à prouver qu'une faible teneur en carbone n'empêche pas la transformation du carbone combiné en carbone graphitique. Cette preuve est fournie par l'exemple suivant, relatif à un moulage peu carburé soumis à un recuit de 3 heures un quart.

	Avant recuit	Après recuit
Carbone combiné	1,94 %	0,00 %
Carbone graphitique	0,00 »	2,00 »
Silicium	0,64 »	0,62 »
Manganèse	0,09 »	0,110 »

Dans le cas actuel, la teneur en silicium est légèrement inférieure à la teneur normale que l'on rencontre habituellement dans ce type de moulages, tandis que la teneur en manganèse est très sensiblement égale à la moyenne.

L'influence du manganèse sur la transformation du carbone n'est pas aussi marquée que celle du silicium ; en outre, son rôle est encore rendu obscur grâce à la présence de la forte teneur en silicium, qui coexiste toujours avec une forte teneur en manganèse. On sait en effet que le silicium augmente au fur et à mesure que le manganèse augmente lui-même. Toutefois, une forte proportion de manganèse favorise la transformation du carbone et réduit le temps nécessaire à cette transformation.

Voici, par exemple, les résultats fournis par un moulage à forte teneur en manganèse, qui a été recuit pendant 3 heures seulement :

	Avant recuit	Après recuit
Carbone graphitique	3,68 %	0,00 %
Carbone combiné	0,00 »	3,62 »
Silicium	0,93 »	0,95 »
Manganèse	0,30 »	0,31 »

Dans cet exemple, le moulage présentait les signes d'un recuit excessif, et il est certain que l'opération avait été prolongée outre mesure.

L'action du silicium et celle du manganèse sur la transformation du carbone paraissent être d'un caractère absolument différent. On peut dire que le silicium agit directement sur le carbone, en le forçant à modifier son état, tandis que l'action du manganèse n'est qu'indirecte. Ce métal n'agit sur le carbone que par l'intermédiaire du silicium, en protégeant celui-ci de l'oxydation pendant la fusion du métal ; dans ces conditions, la proportion de silicium dans le métal est plus élevée que si le manganèse avait été complètement oxydé dans le bain. Ceci explique pourquoi, toutes choses égales d'ailleurs, une fonte fortement siliceuse est toujours fortement manganésée, et inversement.

En tout cas, les fontes pauvres en silicium et en manganèse sont pratiquement inutilisables après recuit. Elles peuvent être adoucies par l'opération, de façon à pouvoir être travaillées ensuite, mais elles manquent toujours de tenacité. Elles ont généralement une cassure blanche, analogue à celle des lingots Bessemer à 0,3 % de carbone.

Deux de ces fontes, après recuit, ont fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	N° 1	N° 2
Carbone combiné	2,65 %	1,97 %
Carbone graphitique	0,00 »	0,00 »
Silicium	0,46 »	0,42 »
Manganèse	traces	0,00 »

Ces analyses montrent que le recuit n'a provoqué aucune modification dans l'état du carbone. Les

moulages ainsi obtenus se travaillaient assez bien au burin ; mais, au tour, elles se brisaient en morceaux.

Cette méthode de recuit peut très bien provoquer la transformation du carbone dans d'autres types de métaux que la fonte blanche. En voici un exemple :

Une barre d'acier au creuset, martelée, présentait avant recuit la composition suivante :

Carbone combiné	0,97 %	Silicium	0,32 %
Carbone graphitique	0,00 »	Manganèse	0,31 »

Après 4 heures de recuit, l'échantillon présentait simplement l'aspect de l'acier pour outils bien recuit. Mais, en brisant la pièce, on observait une gaîne de métal brillant comme on en observe dans certains moulages de fonte blanche. Après un second recuit de 4 heures, cette enveloppe s'étendait plus profondément dans la barre, et le reste de la section présentait l'aspect du plomb métallique. Après un troisième recuit de 4 heures, la gaine avait encore augmenté d'épaisseur ; le reste de la section était devenu noir par la présence de carbone graphitique ; toutefois on observait encore quelques taches brillantes. A ce moment le métal avait la composition suivante :

Carbone combiné	0,47 %	Silicium	0,38 %
Carbone graphitique	0,42 »	Manganèse	0,30 »

Cette analyse montre que la proportion de carbone combiné transformé en carbone graphitique était d'environ 50 %. Quant à la perte, elle est attribuable à la décarburation de la surface.

Il nous reste à étudier la nature du carbone existant dans les moulages après recuit. Le carbone ainsi formé est évidemment identique à celui que Ledebur désigne sous le nom de « carbone graphitique de recuit ». C'est une forme allotropique du graphite, et non pas simplement du carbone amorphe. L'expérience m'a montré, en effet, qu'il diffère de ces variétés de carbone par sa densité, sa chaleur spécifique et son pouvoir calorifique. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Densité	1,9
Chaleur spécifique	0,2237
Pouvoir calorifique	7893

Il n'est pas surprenant que l'on ait confondu cette forme allotropique du graphite avec un graphite analogue à celui de la fonte grise (bien qu'elle ne présente pas le brillant de ce dernier), car les deux variétés peuvent être isolées du fer et déterminées chimiquement de la même manière que le graphite de la fonte grise. Toutefois, la combustion est beaucoup plus difficile dans le premier cas que dans le second.

J'ai déjà étudié, en 1897, les conditions physiques et chimiques qui président à la formation, pendant le recuit, de ce graphite allotropique, sa forme moléculaire probable et le rôle qu'il joue dans la texture du métal, rôle très différent de celui que joue le graphite dans la fonte grise. Je me borne à répéter que cette transformation du carbone combiné en carbone graphitique constitue un exemple frappant de la solution d'un solide dans un autre solide à des températures inférieures au point de fusion de l'un et de l'autre.

Contrairement à l'opinion de Ledebur, d'après laquelle le carbone graphitique de recuit n'est pas modifié par la trempe, j'ai observé que le métal renfermant ce graphite allotropique se trempe et se recuit parfaitement bien, et que si le recuit n'est pas prolongé d'une façon excessive, la totalité de carbone passe à l'état de carbone de trempe, laissant le métal rigoureusement exempt de carbone libre.

J'ai également observé que, par un chauffage prolongé, cette forme allotropique de graphite se change en un graphite semblable à celui de la fonte grise. Il occupe alors une position identique dans la structure du métal, et altère fortement ses qualités physiques. Il faut donc éviter à tout prix un recuit excessif.

Traitement des minerais mixtes de zinc et de plomb
Procédé Ellershausen

Par **M. E. Villejean** (1)

A côté des minerais riches de plomb ou de zinc dont la métallurgie est trop connue pour qu'elle nous arrête ici, il existe dans la nature une quantité considérable de *sulfures mixtes* formés par un mélange intime de *Blende* et de *Galène argentifères* qui, jusqu'à ces dernières années, paraissaient être impropres au traitement industriel parce que la séparation du plomb, du zinc et de l'argent semblait impossible sans la perte matérielle de l'un ou de l'autre de ces métaux.

La séparation *mécanique* basée sur la différence de densité de la Blende (4) et de la Galène (7,4) n'est, en effet, possible qu'avec des minéraux à grains grossiers ; lorsqu'on se trouve en présence de cristaux petits, elle ne réussit qu'imparfaitement en s'accompagnant d'une perte énorme d'argent. La Blende retient une forte proportion de plomb, et le pourcentage en zinc métallique ne dépasse guère 35 % ; d'autre part, la Galène retient toujours au moins 10 % de zinc, ce qui est un grand obstacle à son traitement ultérieur.

Le traitement *chimique* de ces minerais mixtes, après grillage, par un acide, en vue de séparer le zinc est trop coûteux et a dû être abandonné.

(1) *Journ. Pharm. Chim.*, 1er février 1901.

Enfin la séparation *au four* est extrêmement difficile ; le zinc réduit en même temps que le plomb est entraîné, à cause de sa volatilité, à la gorge du four où il s'oxyde en formant des dépôts durs, infusibles et très résistants qu'il est absolument nécessaire d'enlever de temps à autre, ce qui nécessite de fréquents arrêts et la détérioration des fours. Lorsque le minerai renferme plus de 12 % de zinc, il devient nécessaire de lui faire subir un grillage préalable, ou de lui adjoindre des minerais oxydés, et même dans ce cas il est encore très nuisible, donne une *matte* qu'il faut reprendre et des *scories* pâteuses qui font perdre une notable proportion de plomb et d'argent. En définitive, l'opération devient plus coûteuse et fournit un travail irrégulier.

Il était donc extrêmement intéressant de rechercher une méthode pratique et économique pouvant s'appliquer aux minerais considérés comme pauvres en plomb et en zinc, dont le traitement, par les procédés ordinaires, ne paraît pas rémunérateur ; tels sont ceux qui renferment de 20 à 30 % de zinc, de 15 à 20 % de plomb et 0,1 % d'argent ; jusqu'à ce jour, de tels minerais ont été regardés comme étant sans valeur ; les producteurs de plomb refusent de les traiter, parce qu'ils ne sont pas assez riches en métal, et les fondeurs de zinc les rejettent parce qu'ils renferment trop de plomb.

Ce problème difficile est aujourd'hui résolu, grâce à la persévérance d'un ingénieur de grand mérite, *M. Ellershausen*, qui n'y a pas consacré moins de six années de recherches ; son procédé a été mis en œuvre dans une véritable usine construite à Angoulême par le syndicat des *mines d'Alloue et d'Ambernac ;* les résultats industriels ont été tellement satisfaisants qu'on peut, dès aujourd'hui, prévoir que sa méthode, appliquée en France, va nous délivrer du tribut énorme que nous payions à l'étranger et que le temps n'est sans doute pas éloigné où nous deviendrons, à notre tour, exportateurs de zinc et de plomb.

La question intéresse un certain nombre de nos départements du Midi et du Centre, car le Gard, l'Ardèche, l'Aveyron, la Lozère, la Haute-Loire, l'Hérault, la Charente, le Var, l'Yonne et beaucoup d'autres possèdent des gisements parfois considérables de ces minerais mixtes, qui sont restés, jusqu'à ce jour, stériles et inexploitables, faute d'un procédé économique d'extraction.

C'est pour cette raison que nous croyons utile de faire connaître à nos lecteurs, d'une façon très succincte, les grandes lignes du procédé imaginé par M. Ellershausen.

La méthode nouvelle comprend deux opérations : 1° l'extraction simultanée du zinc, du plomb et de l'argent par volatilisation ; 2° la séparation chimique du plomb argentifère à l'état métallique et du zinc sous forme de sulfure.

1° *Volatilisation des métaux.* — Le minerai est simplement concassé en fragments de la grosseur d'un œuf, mélangé, comme à l'ordinaire, avec des proportions convenables de charbon, de calcaire et d'oxyde de fer, puis fondu dans un fourneau à air chaud.

Les scories et les mattes sont entraînées comme dans les anciens procédés ; mais, en raison de la haute allure du fourneau, tout le plomb, le zinc et une grande partie de l'argent sont volatilisés ; si ce dernier métal n'est pas totalement enlevé à l'état de vapeur, on le retrouve dans la *matte* avec l'or et le cuivre qui peuvent exister dans le minerai traité.

La difficulté était d'entraîner toutes les vapeurs métalliques et de les condenser sans perte ; Ellershausen la fit disparaître en attirant les fumées au moyen de puissants ventilateurs placés à la gorge du four, et dans lesquels il injecte de l'eau froide sous une forte pression ; cette sorte de barattage les condense et les met complètement en suspension dans l'eau qui, naturellement, s'échauffe, traverse une buanderie et se rend aux bassins de décantation où elle se refroidit pour être reprise et renvoyée de nouveau dans les ventilateurs jusqu'à ce qu'elle soit saturée de sulfate de zinc.

Disons de suite, pour ne pas avoir à y revenir, que les ventilateurs employés ont à peu près 1,50 m. de diamètre, qu'ils sont munis de feuilles de cuivre pour les rendre inattaquables et qu'ils tournent à une vitesse de cinq cents tours par minute ; leur capacité doit nécessairement être plus forte que la soufflerie du haut fourneau, car leur fonction est non seulement de brasser les vapeurs sous une forte pression d'eau, mais aussi d'aspirer les fumées produites dans le four.

Le dépôt grisâtre et lourd, qui se forme dans les bassins, est principalement constitué par un mélange de sulfite de plomb, de sulfure et de sulfite de zinc, d'oxyde de zinc et d'une petite quantité de calcaire, d'oxyde de fer, d'antimoine et d'arsenic.

Pour plus de précision, voici le résultat d'une analyse du dépôt, obtenue à l'usine d'Angoulême :

Sulfite de plomb	67,24	Sulfure de zinc	16,23
Sulfite de ziac	6,63	Oxyde de zinc	2,75
Calcaire	2,34	Peroxyde de fer	1
Oxyde d'antimoine	0,84	Acide arsénieux	0,46
Insolubie	2,20	Cuivre	Traces
Argent	220 grammes par tonne.		

Ce dépôt est recueilli, passé au filtre-presse et, comme il contient encore 25 % d'humidité, il est étalé et séché lentement au moyen de la chaleur perdue du haut fourneau.

2° *Séparation des métaux.* — Le dépôt précédent est introduit par fraction dans une lessive de soude *brute*, portée à l'ébullition dans de vastes chaudières en fer ; une vive effervescence se manifeste, accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur. Lorsque l'addition du dépôt ne provoque plus de réaction, on constate que tout le plomb est réduit à l'état métallique et se trouve au fond de la chaudière ayant entraîné l'argent du minerai. Le zinc, à l'état de sulfure, forme une scorie avec l'excédent de soude libre ou carbonatée et le sulfate de soude formé pendant l'opération.

Cette scorie est utilisée pour la précipitation du sulfate de zinc, qui finit par saturer les eaux injectées dans les ventilateurs, de sorte qu'on peut recueillir finalement tout le zinc du minerai à l'état de sulfure, d'hydrate ou de carbonate et le séparer, au moyen du filtre-presse, du sulfate de soude qui reste

en dissolution. Ce dernier sel est desséché, puis traité par le procédé Leblanc, afin de régénérer la lessive caustique *brute*.

Quant au mélange d'oxyde et de sulfure de zinc, il est séché à part, grillé et réduit par les méthodes ordinaires.

Tel est, brièvement résumé, ce procédé remarquable, dont il nous reste à indiquer la théorie et les avantages.

Nous glisserons rapidement sur les réaction accomplies dans le haut fourneau ; elles sont analogues à celles qui sont décrites dans les livres classiques. On peut les résumer en disant que le courant d'air chaud, au niveau des tuyères, donne naissance à de l'acide carbonique qui se réduit au contact du charbon rouge, dans une zone plus élevée, en produisant de l'oxyde de carbone, lequel met en liberté du fer métallique.

C'est ce fer spongieux qui enlève une partie du soufre du minerai en donnant du sulfure de fer, que nous trouverons dans la *matte*, combiné à du sulfure de plomb.

L'oxyde ferrique échappé à la réduction se retrouve dans la *scorie* en combinaison avec la silice de la gangue ; il en est de même de la chaux, dont il est bon de forcer la proportion afin de chasser le plomb, le zinc et l'argent de la scorie.

D'autre part, l'atmosphère du haut fourneau étant oxydante, les sulfures sont transformés, partie en oxydes, partie en sulfates qui réagissent les uns sur les autres en donnant du métal et du gaz sulfureux libre, suivant des équations bien connues.

Finalement, les métaux volatilisés et aspirés par les ventilateurs rencontrent, dans la partie supérieure du four, de l'oxygène et du gaz sulfureux et sont entraînés à l'état de sulfites, comme le prouve l'analyse que nous avons donnée plus haut.

Il est même suprenant qu'une portion tout au moins de sulfite de plomb ne soit pas convertie en sulfate par l'action de l'oxygène de l'air envoyé par la soufflerie. On n'a jamais constaté non plus dans les vapeurs la présence de l'oxyde de plomb ou d'un oxysulfure ; mais une partie du gaz sulfureux est transformée en acide sulfurique, de sorte que les eaux des bassins de décantation finissent par laisser déposer du sulfate de zinc : 1 partie environ de sulfate pour 3 parties et demie de sulfite de zinc.

Nous avons vu plus haut que la séparation du plomb et du zinc reposait sur l'emploi d'une lessive caustique ; c'est là peut-être le point le plus intéressant du procédé et nous nous y arrêterons plus longuement.

Faisons d'abord remarquer que la lessive caustique dont il s'agit est une lessive brute, impure, dont la préparation est, par conséquent, peu coûteuse ; elle renferme de l'hydrate de sodium, du carbonate, du sulfure et du sulfate de sodium.

En réagissant sur le dépôt, composé principalement de sulfites, elle réduit le plomb et l'argent à l'état métallique, et le métal obtenu est sensiblement pur, exempt d'antimoine et d'arsenic, ce qui est encore un avantage très appréciable.

Bien que les équations réelles soient, en règle générale, plus compliquées que celles que l'on emploie pour mettre en évidence une réaction finale, et qu'en métallurgie notamment on puisse faire des hypothèses nombreuses, l'auteur du procédé propose d'établir la théorie de cette opération de la façon suivante :

1° Le sulfure de sodium transforme le sulfite de plomb en sulfure de plomb et en sulfite de sodium. Au contact de la soude caustique et du carbonate de sodium, le sulfure de plomb donne naissance à du sulfate de sodium, à un sulfure double de sodium et de plomb et à du plomb métallique, conformément aux équations suivantes :

$$7PbS + 4Na^2CO^3 = Na^2SO^4 + 3(Na^2S.\ PbS) + 4CO^2 + 4Pb$$
$$7PbS + 8Na\,OH = Na^2SO^4 + 3(Na^2S.\ PbS) + 4H^2O + 4Pb.$$

2° En même temps, l'excès d'hydrate alcalin a mis en liberté de l'oxyde de plomb, qui réagit sur une partie du sulfure de plomb :

$$PbS + 2PbO = Pb^3 + SO^2.$$

3° Une autre portion du sulfure de plomb réagit sur le sulfate de soude, en régénérant du sulfure de sodium.

$$2PbS + Na^2SO^4 = Na^2S + 2SO^2 + 2Pb.$$

On conçoit que le sulfure alcalin puisse recommencer un nouveau cycle de décomposition, de sorte que la réduction du plomb se continue tant que la causticité est suffisante et bien que la réaction ait demandé au début une faible proportion de sulfure.

Le procédé que nous venons de décrire sommairement est, en réalité, peu compliqué et on doit lui reconnaître les avantages suivants :

Le plomb et l'argent sont recueillis en totalité ; le zinc est séparé sous forme d'un produit commercial facile à vendre ; de plus, les premiers de ces métaux sont complètement exempts d'arsenic et d'antimoine.

Le procédé s'applique aux minerais mixtes qui ne peuvent être traités économiquement par les méthodes ordinaires ; il peut recevoir une extension pour ainsi dire illimitée, à condition d'avoir à sa disposition le terrain nécessaire pour la construction des bassins ; enfin, il n'exige ni écrasement, ni grillage préliminaires.

VARIA

Sur la prétendue transformation du phosphore en arsenic.

Par **M. A. C. Christomanos.**

(*Chemiker-Zeitung*, XXIV, p. 944.)

Il n'y a plus, à proprement parler, de discussion possible sur la sensationelle découverte du Prof. Fittica (1) après la réfutation qu'en a faite M. A. Winkler (2). Si Fittica (3) s'est cru obligé de répondre un dernier mot, il n'a fait que rendre son erreur plus évidente. On pouvait considérer aussi bien comme de l'azote transformé que comme du phosphore transformé le complexe hypothétique PAz^2O qui doit représenter l'arsenic.

Remarquons qu'il était illogique, en admettant cette formule que rien ne motive, de parler de transmutation ou de transformation d'un élément au lieu de formation d'un dérivé.

Sur la demande qu'on m'en a faite à une des séances de la première section du IVe Congrès de Chimie appliquée, à Paris, j'ai communiqué quelques expériences, effectuées dans mon laboratoire (4) immédiatement après la première publication de Fittica dans la « Chemiker-Zeitung ». Je suis parti d'une base absolument différente de celle de Fittica ou de Winkler. Fittica avait annoncé qu'il était arrivé par voie synthétique à admettre cette formule. Winkler répondit qu'on obtenait toujours la même quantité d'acide arsénieux à partir du même phosphore, quel que fût l'oxydant employé, et que l'arsenic était contenu dans le phosphore à l'état d'impureté. Je me suis efforcé d'une part de soumettre du phosphore chimiquement pur à la méthode de Fittica, d'autre part d'examiner analytiquement l'arsenic obtenu.

Je suis étonné que ni Winkler, ni Fittica n'aient eu l'idée de confirmer leurs assertions en inversant l'opération. Fittica aurait dû chercher à montrer que son arsenic contenait du phosphore ou de l'azote. Winkler aurait pu prouver par l'absence de ces éléments dans le produit de la réaction, produit envisagé comme un trioxyde $(PAz^2O)O^3$, l'absurdité de cette conception.

Les comptes-rendus défectueux de la séance dont j'ai parlé me font dire exactement le contraire de ma pensée. Il semble que j'aie approuvé et tenu pour bonne la découverte de Fittica. Je me vois donc forcé de répéter ici ce que j'ai dit à Paris.

Aucun chimiste ne devrait ignorer que le phosphore du commerce, le jaune comme le rouge, contient de l'arsenic et qu'il est très difficile de l'éliminer. C'est ainsi que les chlorures de phosphore, l'iodure de phosphonium, contiennent le plus souvent de l'arsenic ; j'ai retrouvé de l'arsenic dans de la triéthylphosphine. Pour éliminer l'arsenic, dans la préparation de l'acide phosphorique pur par oxydation du phosphore au moyen de l'acide nitrique, on le précipite à l'état de trisulfure par un courant d'hydrogène sulfuré. Bunsen, à l'aide de l'analyse par voie sèche, a pu retrouver de l'arsenic dans du phosphate ammoniaco-magnésien. Cependant nul n'a entendu dire que la teneur du phosphore en arsenic pût s'élever aux 8-10 % que Fittica a pu séparer. Bunsen estimait cette teneur à 0,5-1,8 %.

Pour répéter les expériences de Fittica, j'ai opéré tout d'abord exactement d'après la méthode qu'il a donnée et j'ai employé du phosphore pur, sûrement exempt d'arsenic. Je ne pus jamais obtenir même une trace d'arsenic, soit à l'état de trisulfure, soit au moyen de l'appareil de Marsh. En employant du phosphore du commerce j'obtins toujours 1,18-2,4 % d'arsenic. Les quantités variaient suivant la provenance, mais, comme Winkler l'indique, le même phosphore donnait toujours à peu près le même % d'arsenic. Ces résultats étaient bien suffisants pour contredire ceux de Fittica ; c'est, du reste, ce qu'ont fait Winkler et, plus tard, Noelting et Feuerstein (5). J'étais cependant plus attiré encore par le produit même de la réaction et je conservais soigneusement le sulfure d'arsenic obtenu dans chaque expérience, que ce fût avec le phosphore jaune ou le phosphore amorphe. D'après Fittica, ce devait être le composé $(PAz^2O)^2S^3$ et je voulais, de cette substance, déduire une preuve contre l'assertion de Fittica. Je m'assurai d'abord que c'était bien du sulfure d'arsenic et j'éliminai un peu de soufre qui y était mélangé. Le poids de substance s'élevait à 0,85 gr. J'effectuai, avec cette substance, deux dosages, par la méthode de Dumas et par celle de Will et Varrentrapp, pour isoler et déterminer l'azote contenu dans PAz^2O. Ces expériences furent faites soit en employant le sulfure d'arsenic directement, soit en employant l'arséniate d'argent. Pour préparer ce dernier produit, on oxydait le sulfure par l'acide nitrique fumant, on évaporait à sec, on dissolvait ensuite dans de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique, puis on filtrait, on ajoutait du nitrate d'argent et on neutralisait exactement par l'ammoniaque. Le résultat de ces diverses déterminations fut naturellement absolument négatif. Le cuivre devint incandescent dans le tube à combustion en se combinant au soufre et à l'arsenic, il se forma un arséniure rouge, cristallin et à éclat métallique, et la chaux sodée devint noire, mais il ne se dégagea pas une bulle d'azote ou d'ammoniaque (6). On ne put non plus déceler la moindre trace de phosphore, dans le trisulfure d'arsenic, par les méthodes analytiques. J'ai répété ces déterminations de phosphore et d'azote sur de l'arsenic chimiquement pur et commercial et je n'ai naturellement pas obtenu d'autre résultat. Il aurait été préférable, à mon avis, immédiatement après la première publication sur cette prétendue transmutation, de montrer si oui ou non l'arsenic était une combinaison de phosphore et

(1) *Chem.-Ztg.*, 1900, 483. — (2) *Berichte*, **33**, 1693. — (3) *Chem.-Ztg.*, 1900, 561. — (4) *Ibid.*, 1900, 684.
(5) *Moniteur Scientifique*, novembre 1900, p. 752.
(6) Dans le premier cas il ne s'est pas dégagé trace d'arsenic du tube à combustion ; il fut complètement retenu par l'oxyde de cuivre et le cuivre métallique ; dans le second cas il se forma de l'arsénite de chaux, il se dégageait en même temps de l'anhydride arsénieux qui augmenta fortement l'acidité du liquide destiné à recevoir l'ammoniaque et qu'on put facilement déceler ensuite.

d'azote. Traités par la méthode de Kjeldahl, l'arsenic et ses combinaisons ne donnent que des traces d'hydrogène arsénié; il se dissolvent complètement, en même temps qu'il se forme de l'acide arsénieux. En acidulant le résidu alcalin de la distillation, on peut précipiter quantitativement l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. On doit pouvoir solubiliser ainsi tous les composés de l'arsenic.

La réaction du phosphore sur le nitrate d'ammonium se passe exactement comme Fittica l'indique. Mais si l'on fait fondre du nitrate d'ammonium (ce corps fond à 163° et bout à 180°) et qu'on y ajoute peu à peu du phosphore rouge, la température monte aussitôt à 200° puis à 250° ; la réaction est alors très violente, il se dégage des fumées gris-foncé, la masse bouillonne et l'on obtient un produit fondu gris.

L'action du phosphore sur le nitrate d'aniline pur fondu est intéressante (1). La réaction est tumultueuse entre 108° et 120°, le mélange noircit en dégageant des vapeurs jaunes, la température monte d'elle-même à 148°, il se dégage des fumées vert jaunâtre, se condensant en un résidu blanc sur les bords de la capsule. Ces fumées sont denses et sentent le phosphore.

La masse se boursoufle, des gouttes huileuses se déposent contre les parois du récipient, puis le tout se carbonise.

Tout le phosphore s'oxyde en acide phosphorique ; le résidu carbonisé donne nettement au chalumeau la réaction de l'arsenic ; mais si on l'extrait à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on ne trouve dans le liquide que de l'acide phosphorique.

Je me réserve de revenir sur la réaction de décomposition du nitrate d'aniline.

Réponse à la note précédente.

Par **M. Fittica**.

Je me borne à faire les remarques suivantes au travail qui précède :

Il n'y a rien de surprenant à ce que les méthodes actuelles pour le dosage du phosphore et de l'azote ne donnent pas de résultat. Comme on le sait, les méthodes de détermination de l'azote qui sont applicables aux combinaisons amidées et nitrées inorganiques ne le sont pas aux combinaisons organiques, parce que la stabilité de ces dernières est beaucoup plus grande. Je remercie néanmoins M. Christomanos de m'avoir rendu, par ce qui précède, attentif à ce fait. J'espère arriver sous peu à donner une méthode qui, sur ce point, le puisse satisfaire.

A propos de la transformation du phosphore en arsenic.

Lettre de **M. M. C. Schuyten**.

Anvers, 5 novembre 1900.

Monsieur le Dr G. Krause,
Rédacteur en chef de la « Chemiker-Zeitung », Cöthen-Anhalt.

Monsieur le Rédacteur,

Le travail du Dr A. C. Christomanos sur *la transformation du phosphore en arsenic* (2) m'engage à présenter également quelques observations au sujet de la découverte de Fittica (3).

Dès le début de la discussion (4), je faisais le raisonnement suivant : Si vraiment As doit être représenté comme PAz^2O, un composé quelconque de cet élément doit contenir de l'azote et du phosphore ; l'arséniate de soude ou de potasse $M'^3(PAz^2O)O^4$ fournira par exemple de l'ammoniaque par réduction ou de l'azote par la méthode de Dumas. Je dirai de suite que cela ne m'a pas réussi. Le traitement de la solution arsénicale alcaline par des copeaux d'aluminium n'a pas changé le titre des 20 centimètres cubes d'acide sulfurique $n/100$ destinés à recueillir à la distillation l'ammoniaque formée, et la combustion dans le tube à tournure de cuivre n'a pas produit une seule bulle d'azote. Néanmoins je ne suis ni de l'avis de Winkler ni de celui de Christomanos quand ils semblent vouloir prétendre que les recherches de Fittica reposent, dans leur entier, sur des erreurs. Je veux accepter que Winkler est très habile analyste, et que Christomanos a une réputation scientifique suffisamment établie pour qu'on en tienne

---

(1) Il n'y a pas, à proprement parler, fusion du nitrate d'aniline. A 120°, le sel séché à l'air émet de la vapeur d'eau. A 140° il se forme un enduit blanc au-dessus du niveau du bain d'huile ; si l'on continue à chauffer il devient rougeâtre et il se forme peu à peu des lamelles, puis des cristaux lamellaires brillants de nitrate d'aniline sublimé. A 150° le sel devient gris et visqueux et s'agglomère ; à 155° il émet des vapeurs transparentes jaunes qui, à 190°, deviennent plus foncées et opaques. A 193° le sel se décompose en se carbonisant et dégageant une fumée noire. Le thermomètre monte alors rapidement ; à partir de 205° la réaction est tumultueuse, la température s'élève à 340°. On a pris ainsi 5-6 grammes de nitrate d'aniline, on a condensé les vapeurs formées dans un réfrigérant et on a distillé avec la vapeur d'eau le liquide jaune obtenu. Ce liquide était mélangé à un goudron noir. Tous les manuels, y compris la dernière édition de Beilstein, reproduisent les anciennes données de Béchamp (C. R. **52**, 660 ; *Jahresb. f. chem.*, 1861, 495) d'après lesquelles le nitrate d'aniline doit se transformer à 190° en nitraniline :

$$C^6H^5AzH^2.\ HAzO^3 = C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\AzO^2\end{cases} + H^2O$$

J'ai trouvé ce fait intéressant, que la décomposition a lieu tout différemment, et j'ai pu prouver qu'elle a lieu suivant l'équation :

$$C^6H^5AzH^2.HAzO^3 = C^6H^4AzO^2.OH + AzH^3$$

Il ne se forme que peu de nitraniline, mais beaucoup de nitrobenzène et d'ammoniaque.

(2) Voir ci-dessus. — (3) *Monit. scient.*, septembre 1900, p. 625. — (4) *D. chem. Ges. Ber.*, 1900, 33, 1693.

compte quand il émet une opinion, bien que je n'aime pas la tournure de certaine phrase de son dernier mémoire (l. c. page 944) : « Das Resultat dieser wiederholten Stickstoffbestimmungen war natürlich ein gänzlich negatives ». Mais je crois d'autre part que Fittica a eu le pressentiment juste quand il a cru pouvoir démontrer qu'un élément déterminé se trouvait être composé d'un certain nombre d'éléments plus simples. La théorie de Prout-Meinecke (1815-1818) est définitivement enterrée depuis Landolt (1), mais renaîtra probablement sous une autre forme plus précise ; le nombre de chimistes qui, petit à petit, arrivent à cette conviction est plus grand qu'on ne le pense généralement. Je ne fais qu'un seul reproche à Fittica et il voudra bien me le pardonner : il a nommé les parties constituantes de l'arsenic. En effet il existe peut-être un ou plusieurs éléments primordiaux inconnus jusqu'ici, dont la réunion, dans toutes les proportions imaginables, constituent la multitude des corps dont nous croyons connaître la composition intime.

Je fais des vœux sincères pour que Fittica continue ses recherches un grand profit de l'évolution de la science.

Recevez, Monsieur le Rédacteur en Chef, avec prière de bien vouloir publier la présente, l'assurance de mes considérations distinguées. Dr M. C. Schuyten.

Sur la transformation du phosphore en antimoine.

Par **M. F. Fittica.**

(*Chemiker-Zeitung*, XXIV, p. 991).

Dans une communication préliminaire (2) j'avais indiqué qu'il se forme de l'antimoine à côté de l'arsenic, lorsqu'on fait agir le nitrate d'ammonium comme oxydant sur le phosphore amorphe. Je dirai d'abord que, dans mes précédents essais (3), je n'ai jamais remarqué la formation d'antimoine en l'absence de cet agent et que le phosphore amorphe employé ne contenait pas trace d'antimoine. C'est ce même phosphore que j'ai mis en œuvre dans les expériences relatées dans le présent mémoire.

J'ai déjà montré que nombre d'agents oxydants ne sont pas propres à notre but ; que le nitrite de potassium seul, sans carbonate d'ammonium ni acide carbonique libre, donne lieu à une explosion, et que cela peut se produire, même en présence de ces corps et même quand l'on opère avec soin et prudence, si l'on n'a pas ajouté un peu d'eau. Ces réactions sont indéterminées en ce qui concerne le rendement et la formation d'arsenic et d'antimoine. Le danger d'une explosion existe toujours, quelque précaution qu'on prenne, si l'on expérimente sur des quantités un peu fortes de matière. On doit donc s'en tenir à de faibles poids de substance et ne pas être difficile pour le rendement. Le mieux est de ne prendre qu'un gramme à un gramme et demi de phosphore amorphe. Je me suis servi, au début, d'un bain de sable (d'abord d'un bain-marie) mais j'ai reconnu qu'il était préférable d'employer un bain de glycérine, surtout à cause de la régularité de la température au-dessus de 100° et du fait qu'on n'a pas besoin de changer de récipient. La réaction elle-même se fait dans un tube qui ne doit pas être trop étroit ; en effet, au début, il se dégage beaucoup d'azote et le volume de la masse en ébullition devient jusqu'au sextuple du volume primitif. Le tube est muni d'un bouchon à deux trous que traversent deux tubes de verre ; l'un sert à introduire de l'acide carbonique humide, lavé à l'eau ; l'autre, plus large et court, au dégagement du carbonate d'ammonium (si la réaction devient tumultueuse) et des autres produits. Il sert encore à introduire une mince baguette de verre pour agiter la masse. Un petit ballon ne convient pas du tout, probablement parce qu'il est difficile de le remplir d'acide carbonique.

Les températures de réaction que nous avions indiquées dans nos premières communications ont été reconnues inexactes, au moins en présence d'eau. Il est inexact aussi que la réaction ait lieu en deux phases ; il y en a plutôt trois : la première entre 50° et 55°, la seconde entre 80° et 85° et la troisième entre 120° et 125°. Le produit final est bien un phosphure d'antimoine, mais sa composition n'est pas connue. En présence de beaucoup d'eau, il se décompose partiellement à la température ordinaire. Il est décomposé totalement au-dessus de 125°, de sorte que, dans l'opération au bain de sable, il se produit toujours une dissociation avec production de phénomènes lumineux, comme nous l'avions indiqué.

Nous avons reconnu qu'il fallait employer les proportions suivantes : 1,5 gr. de phosphore, 1,3 gr. de nitrate d'ammonium, 2,75 gr. de nitrite de potassium et 1,05 gr. de carbonate d'ammonium. Ces proportions correspondent à l'équation de réaction que nous donnons ci-dessous.

En broyant les produits comme nous l'indiquions dans nos communications précédentes, on risque, même en opérant sur de petites quantités, de donner lieu à une explosion. Il vaut mieux procéder comme suit : on broie d'abord le carbonate et le nitrate d'ammonium, on ajoute le nitrite, on broie de nouveau, puis enfin on mélange avec précaution le phosphore rouge avec le pilon sans trop appuyer. On place alors le tout dans le tube qu'on a préparé à l'avance et on agite avec une baguette de verre, en ajoutant de l'eau, de façon à obtenir une masse fluide. On dirige alors, pendant assez longtemps, un courant d'acide carbonique lavé à l'eau. On place le tube dans un second tube contenant de la glycérine et le tout dans un verre à précipité à moitié plein de ce liquide. On chauffe avec précaution de façon à maintenir la température entre 50° et 60° en continuant l'adduction d'acide carbonique et en agitant au besoin. Comme nous l'avons dit, il se produit alors une forte augmentation du volume de la masse. La réaction se poursuit tranquillement et sans danger. Le produit de cette réaction est presqu'exclusivement de l'*arsenic*. Nous l'avons vérifié à mainte reprise en oxydant ensuite par l'acide nitrique, précipitant par l'acide sulfhydrique et traitant le précipité par le carbonate d'ammonium. En règle générale, tout se dissolvait à une trace près.

---

(1) *D. chem. Ges. Ber.*, 1893, 26, 1820.
(2) *Ch. Ztg.*, 1900, p. 562, *Moniteur scientifique*, 1900, p. 628. — (3) *Ibid.*, 1900, p. 483.

La masse foncée, après traitement à 50°-60°, est additionnée à nouveau de quelques gouttes d'eau, puis chauffée de nouveau à 80°-90°, ou, ce qui est préférable, d'abord à 75°-80°, puis à 80°-90°. Il se dégage de nouveau de l'azote et, si la masse n'est pas suffisamment humide, il peut se produire une explosion.

La masse se colore peu à peu en rouge. Le produit de cette opération est un mélange, en parties à peu près égales, d'arsenic et d'antimoine. Nous l'avons reconnu en séparant les sulfures par le carbonate d'ammonium et aussi en oxydant, suivant le procédé connu, par un mélange de nitrate de sodium et de soude. Si l'on porte à 115°-120°, puis à 120°-125° le mélange chauffé à 80°-90° (avec précaution et en continuant à introduire de l'acide carbonique), on obtient, en répétant plusieurs fois l'opération, une masse à réaction alcaline qui ne contient plus que de l'*antimoine* souillé seulement de traces d'arsenic ; la masse renferme du phosphore en abondance et une poudre rouge, qui passe au brun et qui est du *phosphure d'antimoine* Le sulfure d'antimoine séparé, après oxydation par l'acide nitrique, a été caractérisé par ses réactions avec l'acide chlorhydrique et le carbonate d'ammonium, sa solubilité dans la soude et le sulfure d'ammonium, la formation de métantimoniate de soude ainsi qu'au moyen de l'appareil de Marsh.

D'après ce qui précède, le phosphore traité par le nitrate d'ammonium en présence d'un agent oxydant peut donner de l'antimoine seul ou (à basse température) accompagné d'arsenic. Comme il se dégage de l'azote entre 80°-90° de même qu'entre 50°-60°, que, dans le dernier cas il se forme presqu'uniquement de l'arsenic et dans le premier de l'antimoine et de l'arsenic, que, du reste, à plus haute température, il ne se produit que de l'antimoine, il faut admettre que l'antimoine résulte d'une condensation de l'arsenic avec séparation d'azote.

Si, comme nous l'avons admis précédemment, la formule de l'arsenic est PAz^2O, l'antimoine serait $PAzO)^2 = P^2Az^2O^2$. Si l'on choisit les formules développées les plus simples, on arrive à :

$$\begin{array}{c} -P=Az-O- \\ \| \\ -P=Az-O- \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} -P-Az-O- \\ |\qquad | \\ -P-Az-O- \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} P=Az-O \\ |\qquad\quad | \\ P=Az-O \end{array}$$

On peut difficilement concilier ces formules avec la trivalence et la pentavalence de l'antimoine. Je remarquerai seulement que, pour la combinaison la plus stable de ce corps, l'antimoniate d'oxyde d'antimoine dont nous admettrons la formule la plus simple SbO^2, on trouverait

$$O\begin{array}{c} \diagup P=Az-O \diagdown \\ \\ \diagdown P=Az-O \diagup \end{array}O$$

D'après cela l'antimoine serait *tétravalent*, propriété en harmonie avec les formules précédentes. Ce qui corrobore aussi ces formules, c'est que le trichlorure, le pentachlorure et les sulfures d'antimoine sont peu stables. Il est vrai que l'hydrogène antimonié est constitué de façon qu'on a admis l'antimoine trivalent. Mais ce composé [1] n'a pu être obtenu à l'état de pureté, il est toujours mélangé d'hydrogène, il est donc facile à dissocier et l'on pourrait peut-être, à bon droit, l'écrire SbH^3 ou SbH^3-SbH^3.

L'équation de la réaction qui donne lieu au phosphure d'antimoine peut s'écrire :

$$\begin{array}{c} 9\,P + 3\,AzH^4AzO^3 + 6\,KAzO^2 + 2\,(AzH^4)^2CO^3 = 3\,(P^2Az^2O^2)P \\ + 2\,KOH + 2\,K^2CO^3 + 5\,Az^2 + 13\,H^2O \end{array}$$

Sur la recherche de l'azote dans l'arsenic et la transmutation de l'arsenic en antimoine

Par **M. F. Fittica.**

(*Chemiker Zeitung*, XXV, p. 41).

Grâce à M. Christomanos [2], j'ai été amené à imaginer une méthode de recherche de l'azote dans l'arsenic, et voici en quoi elle consiste. On sait que l'azoture de bore constitue une combinaison qui se distingue non seulement par la facilité avec laquelle elle se forme (même à partir des éléments), mais aussi par une grande fixité et une grande résistance à l'action des agents chimiques et physiques. C'est ce fait qui m'avait engagé à produire cette combinaison, au moyen de bore et d'arsenic. J'avais constaté tout d'abord que l'action du bore amorphe sur l'arsenic finement pulvérisé donne naissance non à des combinaisons simples, mais à des combinaisons moléculaires. Aussi est-il difficile de purifier l'azoture de bore qui se produit de cette manière, et ce n'est que par un traitement répété aux acides et par la chaleur qu'on parvient à l'obtenir dans un état bien pur et de couleur blanche. Il faut signaler aussi que l'opération ne doit pas être faite à une température trop élevée, parce qu'à la température de sublimation de l'arsenic (450°), ce dernier corps se volatilise, avant de pouvoir se combiner au bore. La température à laquelle se fait la réaction est de 250°, et il est prudent de ne pas opérer à une température supérieure à 300°. En chauffant à cette température, au bain de sable et dans un petit tube incomplètement bouché, un mélange de 1 gramme d'arsenic et de 0,3 gr. de bore amorphe, on constate peu à peu la formation d'une couche grisâtre, souillée par la présence d'une masse rougeâtre, et, en même temps, il y a production d'eau, bien que les substances employées soient complètement sèches.

Lorsqu'on chauffe alors le contenu du tube avec de l'acide nitrique, la masse rougeâtre se décom-

---

(1) *Jahresb. d. Chem.*, 1886, 323. — (2) *Chem. ztg.*, 1900, 24, 943 ; *Pharm. C-H*, n° 37, 1900.

pose, tandis que la couche grisâtre résiste et que le restant — une matière noire — se dissout. Le résidu grisâtre résiste presque complètement à l'acide chlorhydrique fumant, et il est remarquable par sa résistance à la chaleur, aux acides et aux alcalis, ce qui permet de conclure qu'il est constitué par de l'azoture de bore. Ce corps est insoluble non seulement dans les acides nitrique et chlorhydrique, mais aussi dans l'eau régale et les lessives alcalines bouillantes; il est, en outre, infusible et fixe. Ces propriétés permettent de considérer ce corps comme étant de l'azoture de bore, et cela d'autant plus que, chauffé à plusieurs reprises sur la lame de platine, il devient d'un blanc pur. Cependant, j'ai réussi également à y constater la présence du bore et de l'azote par la méthode ordinaire, c'est-à-dire par fusion avec l'hydrate de potassium et identification de l'ammoniaque mise en liberté et de l'acide borique extrait par l'alcool. Mais lorsqu'on examine la liqueur, débarrassée, par filtration, de l'azoture de bore, on constate qu'elle n'est pas exclusivement composée d'acide arsénique ou d'acide arsénieux, mais qu'elle renferme surtout du chlorure d'antimoine, car, chauffée avec de l'eau, elle abandonne une quantité assez forte d'oxychlorure d'antimoine. Celui-ci peut être séparé de l'arsenic par dissolution fractionnée dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, de sorte que finalement l'hydrogène sulfuré ne produit dans la solution chlorhydrique qu'un précipité de sulfure d'antimoine. Ce dernier a pu être reconnu avec certitude par sa couleur, sa solubilité dans l'acide chlorhydrique, son insolubilité dans le carbonate d'ammonium, ainsi que par sa transformation en métaantimoniate de sodium insoluble.

On peut admettre dès lors que l'action du bore sur l'arsenic a lieu d'après l'équation : $2PAz^2O + B = P^2Az^2O^2 + BAz$, et, en même temps, il y a transmutation de l'arsenic en antimoine. Cependant, la difficulté de produire de l'azoture de bore pur et la présence d'antimoine dans la liqueur acide semblent indiquer que l'azoture de bore forme au début une combinaison moléculaire avec l'antimoine. Mais une série d'autres combinaisons qui se forment dans la réaction en question semblent prouver la présence de produits de décomposition de l'arsenic qui, sans doute, permettront bientôt de pénétrer la vraie nature d'autres « éléments » [1].

Sur la passivité des métaux.

Par **M. Hittorf.**

(*Zeitschrift fur Elektrochemie*, VII, p. 170.)

Depuis quelques années je me suis efforcé de montrer que les grandes différences de potentiel que présente le chrome ne proviennent pas de ce que sa surface serait métallique à l'état actif et recouverte, à l'état inactif, d'une mince et invisible pellicule oxydée. C'est de cette façon qu'à l'exemple de Faraday, on a expliqué la passivité du fer.

Cette explication, malgré l'invraisemblance qu'elle comporte, est généralement considérée comme exacte depuis un demi-siècle et cela a aussi d'abord été mon opinion.

Mais je remarquai bien vite la grande analogie que présente le chrome avec le fer dans tous ces phénomènes. Cela me conduisit, au cours de cette dernière année, à étudier aussi le fer de plus près.

Si l'on examine avec soin les expérinces qui ont été faites, on se convainc bien vite qu'il n'existe pas de preuve positive de l'existence d'une pellicule oxydée au cours de l'état passif. Pour qu'on l'ait admise, il a fallu surtout que la façon dont le métal se comporte alors fût très énigmatique, et en contradiction avec les études faites alors sur les autres métaux si sa surface demeurait métallique. On se contenta ainsi volontiers de la simple explication de Faraday. Mais aujourd'hui qu'il est prouvé que le chrome présente le même phénomène, bien que sa surface reste absolument métallique, une raison de ce genre ne peut plus influer sur notre jugement.

Les deux métaux sont à l'état actif lorsqu'ils tendent à former leurs sels inférieurs. C'est l'état normal. Si, par les conditions où on les place, on oblige les particules de la surface de ces métaux à quitter cet état, elles tendent à y revenir.

Elles y reviennent d'elles-mêmes lorsque les conditions spéciales cessent.

Le chrome cesse d'être à l'état normal lorsqu'il est anode dans une solution d'un électrolyte quelconque. Pour cela il suffit du courant propre à une combinaison galvanique comme :

$$Cr \mid ClNa, CrO^4H^2 \mid Pt$$

ou

$$Cr \mid AzO^3Na, CrO^4H^2 \mid Pt$$

La force électro-motrice diminue d'autant plus rapidement que le courant est plus intense, que, par conséquent, la résistance qu'il doit traverser est plus faible. Le fer ne présente ce phénomène que dans les solutions des sels oxygénés, comme Schönbein l'a montré, mais non dans les solutions des sels halogènes, à l'exception des cyanures.

---

(1) Nous avons tenu à mettre sous les yeux de nos lecteurs (voir également *Monit. scient.*, sept. 1900), les travaux de Fittica, Nœlting, Winkler, Christomanos, etc., beaucoup moins pour l'intérêt de la discussion primitive (transmutation du phosphore ou arsenic) que pour les méthodes analytiques que cette discussion a suggérées. Aujourd'hui le débat semble devoir s'éloigner de son but primitif; nous laisserons donc de côté pour le moment une discussion dans laquelle on semble devoir abandonner tout esprit de méthode (*Note de la Rédaction.*)

On peut montrer ces faits en réunissant les pôles de la combinaison galvanique aux bornes d'un galvanomètre de faible résistance. La déviation diminue graduellement et devient presque nulle au bout d'un temps plus ou moins long. La surface du fer conserve son éclat métallique et le poids du métal mis en expérience ne varie pas. Si l'on ouvre le circuit, la force électro-motrice augmente de nouveau. Au bout d'une demi-heure environ, la déviation atteint la grandeur de la déviation initiale.

L'électromètre à cadran peut aussi servir au contrôle de ces faits. Si l'on réunit à l'électromètre les pôles de l'élément formé avant de fermer le circuit, on obtient une élongation qui correspond à l'état actif (1,8 volt). Mais si l'on ne fait la mesure qu'après un court circuit de quelque durée, on n'observe qu'une force électro-motrice de 0,1 volt. Celle-ci croît assez rapidement et, si le circuit reste ouvert, atteint au bout d'une demi-heure sa valeur initiale.

Si l'on laisse pendant plusieurs jours l'élément en court circuit, le fer demeure brillant et n'est pas attaqué. Dans ce cas, le retour à la valeur initiale de la force électro-motrice est plus long. C'est ainsi que se comportent les éléments galvaniques où le fer est plongé dans une solution de nitrate, de chromate ou d'acétate. Le courant propre des couples formés avec des sulfates n'est pas suffisant; le fer reste actif et se dissout, en quantité proportionnelle à la durée et à l'intensité du courant, à l'état de sulfate ferreux. Un courant plus intense traversant ces couples rend le fer passif.

Il me semble inadmissible que le passage constant de l'état passif à l'état actif soit lié, pour ces deux métaux, avec la formation d'une pellicule oxydée; en effet, les oxydes de ces deux métaux sont insolubles et non volatils, ils devraient demeurer à la surface et la passivité devrait persister.

Si le fer est employé comme anode, avec un courant un peu fort, décomposant un sel oxygéné, il ne se combine pas avec l'anion. Dans ce cas, le fer se comporte, ainsi que Schönbein l'a montré, comme les métaux précieux, l'oxygène se dégage à l'état gazeux et la solution s'enrichit en acide au voisinage de l'anode. Cela a lieu aussi avec les sulfates si le courant est fermé directement quand on plonge le fer dans la solution.

Le chrome nous offre une modification intéressante et pleine d'enseignements de ce phénomène. L'anion ne se sépare pas à l'état libre de sa surface, il cause, comme je l'ai montré, la formation d'une combinaison au maximum, et cela directement si l'électrolyte est un sel oxygéné, indirectement et avec intervention de l'eau si c'est un chlorure ou un bromure. Si l'anion n'est pas susceptible de décomposer l'eau, comme l'iode, le radical de l'acide sulfocyanhydrique, il se dégage à l'état libre, même si, comme l'iode, il est capable de se combiner avec les particules actives de chrome.

J'ai montré qu'une énergie étrangère est nécessaire à la formation de l'acide chromique, mais qu'elle est inférieure à celle qu'il faut pour faire passer l'anion à l'état libre. Pour le fer, la combinaison correspondante, l'acide ferrique, n'est pas stable à l'état libre et ne peut par conséquent se former.

Sans être anode, le chrome peut aussi devenir passif s'il est mis en contact avec des substances fluides donnant lieu à la formation d'anions libres, comme dans l'eau de chlore, l'eau de brome, l'acide azotique concentré, l'acide chromique, toutes solutions qui n'entrent pas en réaction avec ce métal. La passivité subsiste quelque temps après que le contact a cessé.

Le fer ne présente ce phénomène qu'avec l'acide azotique concentré qui ne l'attaque pas. Si la densité de l'acide est inférieure à 1,3, la réaction se produit avec violence. Mais, aux environs de cette densité, le fer n'est pas attaqué s'il est en contact avec un métal noble ou un superoxyde formant cathode. L'état du fer dans l'acide nitrique est instable, il cesse dès que le contact cesse. Si l'acide est encore plus dilué, la passivité ne se manifeste que si le fer est employé comme anode, avec un courant galvanique extérieur assez intense; dans ce cas, l'oxygène se dégage à l'état gazeux.

Depuis qu'on la connaît, la façon dont se comporte le fer dans l'acide azotique a excité beaucoup d'intérêt et donné lieu à des recherches sans nombre.

Schönbein a découvert le seul fait qui pourrait faire croire à l'existence d'une pellicule invisible oxydée. Il chauffait du fer de façon à l'oxyder. La couche d'oxyde ainsi formée non seulement reste insoluble dans l'acide azotique de densité voisine de 1,3 mais encore elle agit comme un superoxyde; elle protège de toute attaque la surface métallique qui, en contact avec elle, plonge dans l'acide. Si la densité de l'acide est plus faible, la couche oxydée est facilement dissoute.

On a tacitement admis que le fer terni était passif; mais c'est aussi peu le cas que pour le chrome terni. Si l'on forme le couple suivant avec du fer légèrement oxydé :

$$Fe \mid AzO^3H,\ CrO^4H^2 \mid Pt$$

et que l'on en mesure la force électromotrice au moyen de l'électromètre à cadran, on trouve qu'elle n'est pour ainsi dire pas inférieure à celle qu'on obtient avec du fer décapé.

Il est donc impossible que la faible force électro-motrice du fer réellement passif provienne d'une pellicule oxydée encore beaucoup plus mince.

L'état passif qui, pour le fer comme pour le chrome, disparaît lentement de lui-même, cesse instantanément si le métal est employé comme cathode. Il suffit même, comme Schönbein et d'autres l'ont montré, du simple contact avec un métal électro-positif comme le zinc. Le contact de l'hydrogène gazeux n'a pas cette influence. Si l'on dirige un courant d'hydrogène au-dessous du fer de façon que les bulles gazeuses l'enveloppent, on n'observe aucune action. L'hydrogène naissant se comporte différemment selon toute vraisemblance.

Outre le fer, qui subsiste beaucoup moins facilement à l'état passif que le chrome, les autres métaux de ce groupe, le nickel et le cobalt peuvent, dans les mêmes conditions, présenter le phénomène de la passivité. La durée de cet état est encore moindre, surtout pour le cobalt.

Sur l'essai du goudron pour briquettes

Par **M. J. Klimont**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1900, p. 761)

Pour déterminer la valeur d'un goudron de houille au point de vue de son emploi à la fabrication de briquettes, on se base en tout premier lieu sur sa température de ramollissement et son pouvoir liant. Un grand nombre de procédés ont déjà été imaginés, pour déterminer la température de ramollissement, mais c'est encore la méthode de Schenk (¹) qui donne les meilleurs résultats. Cette méthode consiste à introduire le goudron, finement broyé, dans un tube étiré en forme de bec, et à le recouvrir d'une goutte de mercure. La température, à laquelle le goudron se gonfle est appelée point de fusion, par Schenk, et la température à laquelle la goutte de mercure s'enfonce dans le goudron constitue le point de liquéfaction.

Sans vouloir discuter la valeur de la méthode elle-même, je ne puis m'empêcher de dire que la méthode de Schenk ne donne de bons résultats qu'entre les mains de personnes qui ont fréquemment l'occasion de l'appliquer.

Mais comme, au point de vue de la fabrication des briquettes, la détermination des constantes d'un goudron est de la plus haute importance, je m'étais appliqué à trouver une méthode qui permît de déterminer, d'une manière plus facile et plus certaine, les températures de ramollissement et de liquéfaction. Je dirai tout d'abord qu'il ne peut être question de point de fusion, dans le sens le plus étroit du mot, lorsqu'il s'agit de goudron, mélange d'individualités chimiques les plus diverses. On devrait noter, au contraire, pour caractériser la liquéfaction, le passage entier de l'état solide à l'état liquide, soit un intervalle de 10-12°. Mais les besoins de la pratique exigent des chiffres plus précis : il faut déterminer le commencement et la fin de la liquéfaction, et c'est pour cette raison qu'en principe je suis d'accord avec Schenk qui admet un point de fusion et un point de liquéfaction. Voici deux procédés fort simples qui permettent de déterminer ces constantes.

1. A l'aide d'un entonnoir à longue douille, on jette, dans un tube d'essai ordinaire, le goudron finement pulvérisé. Par un tour de main facile à exécuter, on tasse la poudre, de manière qu'elle constitue une masse compacte, occupant uniquement le fond du tube.

On fixe le tube à un thermomètre, et on suspend tout le système dans un vase de Bohême, rempli d'eau, lorsqu'on a affaire à un goudron mou ou semi-mou ; on se servira avec avantage d'un bain de glycérine, dans le cas d'un goudron dur. On doit veiller à ce que le goudron et le réservoir du thermomètre soient au même niveau. On chauffe alors lentement, à l'aide d'un bec de Bunsen, que l'on règle de telle manière que la flamme ait une hauteur de 2 centimètres. La fusion commence aussitôt que la poussière de goudron commence à s'agglomérer, sous forme de petits globules, et que, de mate qu'elle était jusqu'alors, elle devient brillante, du côté des parois du tube. Bientôt le goudron gonfle, en commençant par les bords, et finalement toute la surface devient unie et brillante. Ce point atteint, on note de nouveau la température, qui représente la fin de la fusion et correspond au point de liquéfaction de Schenk.

2. On ramollit rapidement, dans la flamme, un petit morceau de goudron à examiner, et on façonne un cône de 5 millimètres de hauteur et d'environ 3 millimètres de diamètre inférieur. On saisit, à l'aide d'une pince, le sommet de ce cône, on le ramollit à sa base, et on le colle contre le fond d'un petit tube de 7 millimètres de diamètre et de 3,5 centimètres de hauteur, et cela de telle manière que le cône occupe une position bien verticale. On verse alors, dans le tube, du mercure en quantité telle qu'on n'aperçoive que le sommet du cône, et on chauffe, comme précédemment, dans un bain d'eau ou de glycérine. A un moment donné, un point noir s'élève soudainement à la surface du mercure : c'est le commencement de la fusion qui correspond à peu près au point de fusion de Schenk. En continuant à chauffer, la gouttelette de goudron s'étale, et la température observée se rapproche du point de liquéfaction de Schenk.

Voici quelques résultats obtenus avec des échantillons de goudron semi-dur.

Goudron	Méthode de Schenk		Méthodes décrites			
			I		II	
	Point de fusion	Point de liquéfaction	Point de fusion	Point de liquéfaction	Point de fusion	Point de liquéfaction
I.	62	66	64	67	64	67
II.	60	65	60	65	60	63
III.	80	85	79	84	79	84
IV.	52	57	52	57	52	57
V.	60	65	60	66	60	63

On voit que les trois méthodes donnent des résultats suffisamment exacts, pour les besoins de la pratique.

(1) *Oesterr. Zeitschr. f. Berg. u. Hüttenwes.*, 1890, 463.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 janvier. — M. le Président annonce la mort de M. Ch. Hermite, membre de la section de géométrie et la mort de M. Chatin, membre de la section de botanique.

Le *Moniteur scientifique* a déjà, dans le précédent numéro, fait connaître ces deux décès en donnant un résumé de la vie scientifique de ces deux savants.

— Sur la théorie de la précession. Note de M. Poincaré.

— Recherches sur la formation des composés organiques sulfurés. Note de M. Berthelot.

Il s'agit, dans cette étude, de la détermination de la chaleur de formation des mercaptans. Voici les nombres trouvés :

	Chaleur de combustion		Chaleur de formation	
Mercaptan éthylique	+ 517,2 cal.	474,8 cal.	+ 19,5 cal.	15,15 cal.
» amylique	+ 992,0 »		+ 34,65 »	
Sulfure d'éthyle	+ 829,6 »	946,1 cal.	+ 39,7 »	33,8 »
» d'amyle	+ 1 775,7 »		+ 67,5 »	

La différence des chaleurs de combustion

$$\frac{474,8}{3} = 158,3 \qquad \frac{946,1}{6} = 159,2$$

concorde sensiblement avec la valeur moyenne ordinaire + 157,5.

De même la différence des chaleurs de formation homologue

$$\frac{15,15}{3} = 5,03 \quad \text{et} \quad \frac{33,8}{6} = 5,6 \quad \text{au lieu de } 5,5.$$

— Nouvelles recherches sur l'isomérie des éthers sulfocyaniques. Note de M. Berthelot.

On a admis que la transformation du sulfocyanate normal de phényle en son isomère est extrêmement prompte. Toutefois, M. le Prof. Billeter, de Neuchâtel (Suisse), qui a fait une étude spéciale de ce corps, en était arrivé à cette conclusion qu'il est beaucoup plus stable qu'on ne l'avait admis jusqu'ici. Or, les recherches thermochimiques faites sur le sulfocyanure normal ont démontré que l'échantillon (préparé par M. Billeter) sur lequel on a opéré s'était transformé en majeure partie en isosulfocyanure, dans l'intervalle d'un mois d'été.

— Produits gazeux dégagés par la chaleur de quelque roches ignées. Note de M. Armand Gautier.

Les produits gazeux dégagés par les roches ignées telles que le granit, le porphyre, les basaltes, les ophites, la lherzolite, lorsqu'on les chauffe, après les avoir réduites en poudre, à une température élevée, sont composés surtout d'acide carbonique et d'hydrogène. La proportion de ce dernier gaz est en général bien supérieure à celle des autres gaz qui s'y trouvent contenus. Il est à remarquer qu'on trouve encore une certaine quantité de carbures d'hydrogène, d'azote, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone. Ces gaz n'existent pas tout formés dans ces roches ; leurs variations depuis le commencement jusqu'à la fin de l'extraction sont démonstratives. Ces constatations suffisent déjà à éclairer l'origine des gaz souterrains, des manifestations volcaniques et des eaux thermo-minérales.

— La production du travail musculaire utilise-t-elle, comme potentiel énergétique, l'alcool substitué à une partie de la ration alimentaire ? Note de M. Chauveau.

Dans ce travail, l'auteur a recherché si le sujet, qui travaille, ayant le sang saturé d'alcool, fait fonctionner ses muscles en puisant dans sa combustion l'énergie nécessiare à ce fonctionnement. L'étude des échanges respiratoires a permis de tirer les conclusions suivantes : 1° L'alcool ingéré, dont l'organisme s'imprègne si rapidement, ne saurait participer que pour une très faible part, s'il y participe, aux combustions où le système musculaire puise l'énergie nécessaire à son fonctionnement. Cette substance n'est pas un aliment de force et son introduction dans une ration de travail se présente avec toutes les apparences d'un contresens physiologique ; 2° Même quand il est saturé d'alcool, l'organisme ne paraît pas plus apte à utiliser cette substance, comme potentiel énergétique, pour l'exécution de l'ensemble des travaux physiologiques de l'état de repos que pour l'exécution du travail des muscles pendant l'exercice.

— Sur la nouvelle comète Giacobini. Note de M. Perrotin.

— Sur les fonctions quadruplement périodiques. Note de M. G. Humbert.

— Sur les systèmes orthogonaux admettant un groupe de transformations de Combescure. Note de M. Egorov.

— Sur la corrélation des expériences faites à Dijon en 1894, pour l'application de l'idée de retour commun pour circuits téléphoniques et les expériences faites depuis cette date de 1894 sur la téléphonie sans fil. Note de M. Rheins.

— Action de l'hydrogène sur le protosulfure de bismuth. Note de M. Pélabon.

Quand on fait agir à la température de 610° l'hydrogène sur un mélange de sulfure de bismuth et de bismuth, on constate que, quand la concentration du mélange de ces deux derniers croît à partir de R = 0,89 (1) et tend vers 1, le rapport de l'hydrogène sulfuré à la masse totale demeure sensiblement

(1) R désigne le rapport du poids de sulfure non décomposé au poids du mélange formé par ce corps et le bismuth mis en liberté.

constant et tend vers une limite voisine de 0,893. Quand on fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le bismuth, le rapport de l'hydrogène sulfuré à la masse totale tend régulièrement vers zéro quand R tend lui-même vers zéro. Quand le poids de bismuth est supérieur à 1 gramme, C est sensiblement proportionnel à R. Dans l'action de l'hydrogène sur le mélange de sulfure et de bismuth, le rapport C croît régulièrement quand R augmente. Lorsque la température est comprise entre les points de fusion des deux corps, ceux-ci restent séparés. On n'arrive pas à la même valeur du rapport C pour une même valeur de R selon que l'on part d'un système qui renferme initialement de l'hydrogène ou que l'on part d'un système contenant de l'hydrogène sulfuré. Dans ce dernier cas la décomposition du gaz sulfhydrique est arrêtée par suite de la formation à la surface du bismuth d'une couche protectrice de sulfure.

— Sur les chlorobromures de thallium du type $TlX^3 3TlX$. Note de M. Thomas.

Si les chlorobromures $Tl^4Cl^4Br^2$ et $Tl^4Cl^4Br^4$ existent, ce qui paraît douteux, ils ne sont pas stables et se dédoublent par cristallisation en donnant $T^4Cl^3Br^3$. Ce chlorobromure est, par suite, celui qui se forme très régulièrement lorsque, en présence d'une quantité d'eau suffisante, se trouvent en même temps en solution, sous forme de sel halogène, du chlore, du brome, du thallium. Lorsque, au contraire, la solution est concentrée et suffisamment riche en composés thalliques, les chlorobromures qui se forment sont différents et paraissent appartenir au type TlX^3TlX.

— Sur les combinaisons du bromure de bore avec les chlorures de phosphore. Note de M. Tarible.

Le bromure de bore en présence des chlorures de phosphore réagit avec la plus grande facilité pour donner des combinaisons doubles. Les corps ainsi obtenus sont parfaitement cristallisés et se décomposent à froid par l'eau, le chlore et le gaz ammoniac. Toutefois leurs formules sont différentes de celles que l'on obtient avec les bromures de phosphore.

— Sur un nouveau mode de préparation des hydrates de peroxyde de sodium et leurs propriétés. Note de M. Jaubert.

On peut arriver à faire absorber de l'eau au peroxyde de sodium qui, comme on le sait, se décompose violemment sous l'influence de l'eau, en l'exposant simplement à l'action de l'air humide et privé d'acide carbonique. Dans ces conditions, ce corps peut absorber jusqu'à 200 et 225 grammes d'eau pour 100 grammes. On a réussi à préparer de cette manière les hydrates déjà connus $Na^2O^2 2H^2O$ et $Na^2O^2 8H^2O$ ainsi que les hydrates intermédiaires inconnus jusqu'à présent. L'hydrate $Na^2O^2 8H^2O$ se dissout facilement dans l'eau sans dégagement d'oxygène. Il est moins soluble dans l'eau glacée, au sein de laquelle il cristallise en paillettes nacrées ; il est très stable à froid.

— Détermination des chaleurs latentes de vaporisation de quelques substances de la chimie organique. Note de M. Louguinine.

1° Chaleurs spécifiques des substances étudiées.

α) *Aniline.* — Chaleur spécifique prise entre 176°,5 et 20°,5 à peu près : 0,5485 ;

β) *Méthyléthylacétoxime.* — Chaleur spécifique prise entre 151°,5 à peu près et 21°,9, 0,6503 ;

γ) *Anisol.* — Chaleur spécifique prise entre 151°,7 et 20° à peu près : 0,4806 ;

δ) *Butyronitrile.* — Chaleur spécifique prise entre 113°,3 et 21° à peu près : 0,5471.

2° Chaleur latente de vaporisation des substances étudiées.

a) *Aniline* 104,17. — Valeur tirée de la formule de Trouton $\frac{MS}{T} = 21{,}19$;

b) *Méthyléthylacétoxime* 115,73. — La formule de Trouton donne 23,7 qui indique une polymérisation ;

c) *Anisol* 80,30. — Formule de Trouton 20,58 ; pas de polymérisation ;

d) *Butyronitrile* 115,25. — Formule de Trouton 20,37 ; pas de polymérisation.

— Etude du nitrate d'urane. Note de M. Œchsner de Coninck.

Dans cette note, l'auteur donne les résultats qu'il a trouvés pour la densité des solutions de nitrate d'urane dans l'acide azotique ($d = 1{,}153$) et dans l'acide sulfurique ($d = 1{,}138$) et pour la solubilité de ce sel dans l'alcool méthylique, l'éther ordinaire et l'acétate d'éthyle.

— De l'action oxydante du persulfate d'ammoniaque sur quelques principes immédiats de l'organisme. Note de M. Hugounenq.

En résumé, l'acide persulfurique, en milieu alcalin, oxyde l'acide urique à la façon des peroxydes de plomb, de manganèse, du permanganate et du ferrocyanure de potassium, de l'ozone ; il se forme de l'allantoïne qui se transforme en acide allanturique et urée. La bilirubine est changée immédiatement en biliverdine. L'hématine en solution ammoniacale est déjà attaquée à froid ; au bout de 2 ou 3 minutes d'ébullition, la liqueur devient incolore, et il se précipite des flocons de peroxyde de fer. Le sang est aussi décoloré dans les mêmes conditions.

— Sur la structure des plantes vasculaires. Note de M. Chauveaud.

— Sur le néomylodon et sur l'animal mystérieux de la Patagonie. Note de M. Tournouer.

Le mystérieux animal de la Patagonie dont M. Ameghino a trouvé les ossements dans une caverne existerait-il encore ? Il semble, d'après M. Tournouer, que cet animal, si l'on s'en rapporte aux traces de pas examinées sur du sable, serait un félin appelé hymché par les Indiens.

— M. Breyde adresse, de La Hulpe (Belgique), une note intitulée « Explosion à distance sans fil ».

Séance du 21 janvier. — Notice sur M. Hermite, par M. Jordan. Notice sur M. Adolphe Chatin, par M. Gaston Bonnier.

— Influence sur la substitution de l'alcool au sucre alimentaire, en quantité isodyname, sur la valeur du travail musculaire accompli par le sujet, sur son entretien et sur sa dépense. Note de M. Chauveau.

Voici les conclusions générales : 1° La substitution partielle de l'alcool au sucre, en proportion isodyname, dans la ration alimentaire d'un sujet qui travaille, ration administrée peu de temps avant le travail, entraîne pour le sujet, les conséquences suivantes :

a) Diminution de la valeur absolue du travail musculaire;
b) Stagnation ou amoindrissement de l'entretien;
c) Elévation de la dépense énergétique par rapport à la valeur du travail accompli;
d) En somme, les résultats de la substitution se montrent, à tous les points de vue, très franchement défavorables.

Le raisonnement de M. Chauveau ne nous semble pas à l'abri de toute critique. En effet, le quotient respiratoire ne donne que le rapport de l'oxygène absorbé au carbone brûlé qui se dégage à l'état d'acide carbonique; en conséquence, on laisse de côté l'hydrogène qui, par sa combustion, contribue à la production d'énergie calorifique. Du reste, le coefficient respiratoire n'a pas l'importance qu'on a bien voulu lui attribuer, car ce n'est pas une donnée exacte; M. Berthelot lui-même a formulé certaines objections à ce sujet. Puisqu'il ne tenait compte que du carbone brûlé, M. Chauveau aurait dû, pour arriver à des chiffres comparables, remplacer une quantité de sucre non par une quantité isodyname d'alcool, mais par une proportion de ce dernier contenant un poids de carbone égal à celui contenu dans le sucre. Car, dans les conditions où les expériences ont été faites, le chien a reçu moins de carbone, c'est-à-dire moins de l'élément primordial de tout composé organique, de telle sorte qu'il se trouvait dans une condition d'infériorité évidente puisqu'il était moins bien nourri. Du reste, il y a dans toutes les recherches de ce genre une chose dont on ne veut et ne peut tenir compte, car elle échappe à notre compétence, ce sont les conditions que doit remplir un corps pour être assimilable. Est-ce la constitution physique qui influe sur le pouvoir nutritif d'un composé donné? Il semble, d'après les recherches de Pasteur et de Fischer, qu'il doit en être ainsi. Est-ce le rapport existant entre les différents éléments qui entrent dans la constitution du corps absorbé? Cette condition sans doute doit intervenir aussi. Il y a donc là autant de questions à résoudre avant de pouvoir nous prononcer d'une façon absolue sur la valeur nutritive d'un aliment.

— De l'influence du climat sur l'évolution de la tuberculose pleuro-pulmonaire expérimentale. Note de MM. Lannelongue, Achard et Gaillard.

Il semblerait résulter des expériences faites sur des cobayes auxquels on avait injecté une dose relativement élevée de virus tuberculeux que les conditions que l'on considérait comme les moins favorables aux animaux tuberculeux ne le seraient pas autant qu'on ne l'avait cru. Entre des lots de cobayes inoculés placés, les uns à la montagne, les autres au bord de la mer, ou en pleine campagne, ou laissés au laboratoire, l'avantage est resté aux lots du laboratoire malgré l'exiguité de l'espace, le peu de ventilation, l'absence de lumière, la permanence de l'humidité, l'abondance de vapeurs ammoniacales. En outre, tous les cobayes ayant été inoculés le même jour, de la même manière, dans la plèvre, avec le même virus, l'évolution de la tuberculose a présenté de très grandes différences chez les animaux d'un même lot.

— Sur la condition supplémentaire en hydrodynamique. Note de M. P. Duhem.

— M. Mascart annonce la mort de M. Zenobe Gramme, dont le rôle a été si important dans le développement de l'industrie actuelle de l'électricité. L'Académie lui avait décerné ses plus hautes récompenses.

— Sur les planètes télescopiques. Note de M. du Ligondès.

— Sur une généralisation d'un théorème de M. Picard. Note de M. Kantor.

— Sur un théorème du calcul des probabilités. Note de M. Liapounoff.

— Sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Variation des concentrations des deux phases existantes liquide et vapeur le long des isothermes. Note de M. Caubet.

— Sur quelques propriétés du bioxyde de sodium. Note de M. de Forcrand.

Cette note a pour objet de rappeler que les faits signalés par M. F. G. Jaubert dans les derniers numéros des *Comptes rendus* ont déjà été l'objet d'étude non seulement de la part de M. de Forcrand, mais encore de M. Vernon-Harcourt. Ils auront sans doute échappé à M. Jaubert ainsi que le pense M. de Forcrand. Mais M. Jaubert avait déjà paru ignorer les travaux de MM. Desgrez et Balthazard; aujourd'hui ce sont ceux d'autres chimistes dont les travaux font autorité.

— Sur les combinaisons du gaz ammoniac avec le chlorure d'aluminium. Note de M. Baud.

Le chlorure d'aluminium forme avec l'ammoniac au moins quatre composés :

1° $Al^2Cl^6\ 2AzH^3$, corps très stable, qui distille sans décomposition vers 450° C.;

2° $Al^2Cl^6\ 10AzH^3$ très stable encore puisqu'il se dissocie, sous la pression atmosphérique, vers 380° C.;

3° $Al^2Cl^6\ 12AzH^3$, qui se dissocie à la pression atmosphérique vers 180°;

4° Enfin un composé $Al^2Cl^6 + 18\ AzH^3$ environ, beaucoup plus dissociable et qu'on ne peut obtenir qu'aux températures voisines de celle de la liquéfaction de l'ammoniac.

— Sur l'isolement de l'yttria, de l'ytterbine et de la nouvelle erbine, par MM. G. et E. Urbain.

Les terres rares brutes de la gadolinite ont été transformées en éthylsulfates. Après dix cristallisations seulement, les eaux mères ne renfermaient plus que les trois éléments : ytterbium, erbium et yttrium et une trace de thorium.

Le mélange de ces substances fut transformé en nitrates et le fractionnement ne porta pas sur plus de huit fractions. Après vingt séries de fusions on obtint dans les parties les moins basiques, un mélange d'ytterbium et de thorium. Ces deux substances furent séparées par la méthode de MM. Wyrouboff et Verneuil.

Le thorium se trouvant dans la gadolinite en quantité extrêmement faible (on en a extrait 1 gramme de 25 kilogrammes de gadolinite), il est intéressant de comparer sa radio-activité à celle du thorium de la thorite. Elles ont été trouvées identiques.

Le poids atomique de l'ytterbium fut trouvé égal à 172,6. La dissolution de cette substance était rigoureusement exempte de bandes d'absorption. Les fractions centrales sont d'un rouge intense et donnent, au spectroscope, le spectre pur du néo-erbium sans qu'on puisse observer de variations d'intensité

relative entre les bandes des spectres d'absorption des diverses fractions. Ce fait et un grand nombre du même genre semblent détruire la théorie des éléments de Crookes, Krüss et Nilson, qui pour l'édifier, n'ont porté leurs recherches sur des mélanges complexes. Dans les dernières fractions les bandes d'absorption s'affaiblissent graduellement, et l'on obtint finalement de l'yttrium dont le poids atomique fut trouvé égal à 88,6.

En poursuivant le fractionnement on a constamment isolé de la substance de l'ytterbine et de l'yttria, cette dernière en proportions considérables par rapport à la première.

— Sur un arséniure et un chloroarséniure de tungstène. Note de M. Defacqz.

De même que le phosphure d'hydrogène gazeux, l'hydrogène arsénié, également gazeux, donne, avec l'hexachlorure de tungstène, le biarséniure $TuAs^2$; de plus, l'hydrogène arsénié liquéfié a permis d'isoler un chloroarséniure de formule Tu^2AsCl^9.

— Sur le nitrofurfurane. Note de M. Marquis.

Pour préparer le nitrofurfurane on opère de la façon suivante : 10 gramme de furfurane sont dissous dans 20 grammes d'anhydride acétique ; d'autre part, 50 grammes d'acide azotique fumant incolore sont dissous dans 80 grammes d'anhydride acétique ; les deux solutions sont refroidies par un mélange de sel et de glace, et la solution de furfurane est introduite goutte à goutte dans celle d'acide azotique, cette dernière étant constamment agitée. La température ne doit pas dépasser 5° C. pendant toute la nitration. On verse sur de la glace, on laisse revenir à la température ordinaire et l'on épuise par l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau et on ajoute de la pyridine pour saturer les acides acétique et nitrique qui ont pu être entraînés par l'éther ; on dessèche la liqueur éthérée lavée sur du sulfate de soude. L'éther est chassé au bain-marie et le liquide restant est distillé dans le vide jusqu'à commencement de décomposition ; le résidu est alors entraîné par la vapeur d'eau, il passe un liquide qui cristallise dans le réfrigérant, et qui constitue le nitrofurfurane. On le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole ; il cristallise en gros cristaux blanc jaunâtre facilement clivables suivant une direction. Examinée en lumière polarisée convergente, une lamelle de clivage laisse apercevoir deux hyperboles. Ces cristaux fondent à 28° C. ; leur composition est représentée par la formule $C^4H^3OAzO^2$. Dans la nitration du furfurane il se forme un produit certainement de nature aldéhydique, qui, additionné de pyridine, se transforme en quelques heures en nitrofurfurane.

— Systèmes d'absorption des indophénols : loi des groupements auxochromes azotés tertiaires. Note de M. Paul Lemoult.

Les indophénols, d'après MM. Camichel et Bayrac, présenteraient une bande d'absorption rouge fixe. Or, cette fixité n'est pas absolue, car on arrive à obtenir la mobilité de cette bande rouge. En effet, les indophénols déivrés de la p-amidodiméthylaniline et du phénol ou de l'o-crésol, qui ont un azote tertiaire, présentent sous une épaisseur de 4 millimètres (1 molécule = 2 000 litres), une bande rouge peu apparente entre les divisions 3 et 12 (milieu 7,5) ; ceux obtenus par oxydation d'un mélange de p-phénylènediamine, de phénol et d'o-crésol qui ont un azote primaire donnent une bande rouge bien brillante de position nettement différente entre les divisions 8 et 24 (milieu 16). Il résulte de cette observation que les colorants à spectres d'absorption discontinus présentent une bande rouge dont le milieu est fixe (pour une dilution moléculaire et une épaisseur invariable) tant que la molécule ne se complique que de substances qui n'apportent aucun élément nouveau à la fonction colorant ; tandis que le milieu de cette bande se déplace très sensiblement quand on modifie le nombre des groupements auxochromes azotés tertiaires. C'est ce qu'on pourrait appeler la *loi de groupements auxochromes azotés.*

— Sur de nouveaux composés organométalliques de mercure. Note de MM. A. et L. Lumière et Chevrotier.

Ces nouveaux composés ont été obtenus par l'action de l'oxyde de mercure sur les phénoldisulfonates de sodium. Le mercure disulfonate de sodium est une poudre blanche amorphe très soluble dans l'eau (22 °/₀ à + 15°) ne présentant pas de saveur métallique et contenant 40 °/₀ de mercure. C'est un corps qui, au point de vue thérapeutique et antiseptique, peut rendre de grands services étant donné son action sur l'organisme et sur les agents microbiens.

— Sur le mécanisme des actions diastasiques. Note de M. Hanriot.

1° Un ferment atténué par une action chimique peut se régénérer et revenir à son activité première ; 2° L'action de la lipase sur les acides et les éthers semble être une combinaison chimique régie par les lois de la dissociation.

— Sur la pluralité des chlorophyllines et sur lès métachlorophyllines. Note de M. Tsvett.

L'auteur a préparé un pigment chlorophyllien (*C. R.*, t. CXXI, p. 842) cristallisable, la *chlorophylline bleue*. Ce pigment n'est pas le seul qui soit susceptible de se marier avec le jaune pour former la chlorophylle verte des plantes. Or, cette dernière présente une double bande spectroscopique dont la partie gauche, tournée vers le rouge, appartient à la chlorophylline bleue, tandis que la partie droite, beaucoup plus faible, est due à une seconde chlorophylline. Chez un certain nombre de plantes les chlorophyllines subissent au contact de substances cellulaires inconnues, et en présence d'alcool, une transformation remarquable. Les chlorophyllines ainsi modifiées sont désignées sous le nom de *métachlorophyllines*. Le dérivé cristallin découvert par M. Borodine serait une métachlorophylline β.

— Sur un pseudo acide agaricique. Note de MM. Adrian et Trillat.

La poudre d'agaric épuisée par l'alcool à 95° bouillant donne un extrait qui, traité par le benzène à chaud, abandonne à ce dernier solvant une substance que l'on fait cristalliser dans l'alcool. Le corps ainsi trouvé répond à la formule $C^{39}H^{60}O^6$, il fond à 258° (corrigé) après dessiccation ; il cristallise en aiguilles : il ne fixe pas le brome. Ce n'est pas un acide, il ne possède aucune propriété physiologique.

— Transformation de la créatine en créatinine par un ferment soluble déshydratant de l'organisme. Note de M. E. Gérard.

L'extrait aqueux provenant de la couche corticale du rein bien lavée et décolorée transforme à une température de 40° la créatine en créatinine qui a été décelée par la réaction de Weyl.

— Modes de formation et préparation du propylbenzène. Note de M. Bodroux.

En faisant réagir le bromure de triméthylène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, on obtient, en même temps que le diphénylpropane symétrique, du propylbenzène en quantité notable. Cet hydrocarbure provient, sans aucun doute, de la décomposition par le chlorure d'aluminium d'une partie du diphénylpropane qui prend naissance dans cette réaction. Le bromure de triméthylène fournit, avec le benzène, une quantité de propylbenzène plus grande que le bromure de propylène.

— Epuration de l'air par le sol. Note de M. Gérardin.

— Sur le rôle de la fonction chlorophyllienne dans l'évolution des composés terpéniques. Note de M. Charabot.

Les influences capables de modifier les plantes de façon à les rendre plus aptes aux fonctions chlorophylliennes favorisent en même temps la formation des éthers d'alcools terpéniques.

— Sur la composition chimique du café de la grande Comore. Note de M. Gabriel Bertrand.

Baillon avait considéré le café de la grande Comore comme une espèce spéciale et l'avait dénommé *Caffea Humblotiana* en l'honneur de Humblot qui l'avait trouvé. Plus tard Frœhner le considéra comme une variété du café moka. Or, l'étude chimique a démontré que le café de la Grande-Comore différait beaucoup du café Moka par sa composition, et qu'il est caractérisé par l'absence complète de *caféine*.

— Action du mucus sur l'organisme. Note de MM. Charrin et Moussu.

— Les spongiaires de l'expédition antarctique belge et la bipolarité des faunes. Note de M. Topsent.

— Origines du pigment chez les Tuniciers. Transmission du pigment maternel à l'embryon. Note de M. Antoine Pizon.

— Théorie nouvelle de l'adaptation chromotique. Note de M. Georges Bohn.

— Recherches sur la structure de quelques champignons inférieurs. Note de M. Guilliermond.

D'après cette note il existe une grande analogie entre la structure des moisissures et celle des levures.

— Sur la symétrie apparente des cristaux. Note de M. Wallerant.

— Sur l'origine de l'or de Madagascar. Note de M. A. Lacroix.

L'examen de deux échantillons de minerai aurifère ont démontré que l'or existe, soit associé à la magnétite dans certaines quartzites, soit au gneiss dans lequel l'or natif est très abondamment distribué, surtout dans les terres rouges qui proviennent de la désagrégation de ces gneiss.

— Sur l'âge des roches éruptives du cap d'Aggio (Alpes-Maritimes). Note de M. Léon Bertrand.

— Les dômes de Saint-Cyprien (Dordogne), Sauveterre et Fumel (Lot-et-Garonne). Note de M. Glangeaud.

Séance du 28 janvier. — Production de l'hydrogène dans les roches ignées, action de la vapeur d'eau sur les sels ferreux. Note de M. Gautier.

M. Armand Gautier expose, dans cette note, la suite des recherches qu'il a entreprises pour expliquer l'origine de l'hydrogène dans l'atmosphère. Convaincu que ce gaz provient de l'action décomposante de hautes températures sur les roches ignées, il a chauffé certaines de ces roches, soit seules, soit en présence d'acide, et a obtenu une certaine quantité de gaz, parmi lesquels se trouvait une forte proportion d'hydrogène. Ses nouvelles recherches portent sur l'action de la chaleur seule ou en présence de la vapeur d'eau sur le protosulfure de fer. Dans ces conditions il a encore obtenu de l'hydrogène. Toutefois il faut admettre, et l'expérience démontre, qu'il se produit une réaction inverse, et qu'à son tour l'hydrogène se recombine, en agissant comme réducteur sur les sels ferriques ; de là résulte un certain équilibre entre les dernières positions et les combinaisons qui se produisent.

— La dépense énergétique qu'entraînent respectivement le travail moteur et le travail résistant de l'homme qui s'élève ou descend sur la roue de Hirn. Evaluation d'après l'oxygène absorbé dans les échanges respiratoires. Note de M. A. Chauveau.

— M. le Secrétaire annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. J. G. Agardh, correspondant pour la section de botanique, décédé le 17 janvier 1901.

— M. Gaston Bonnier présente à l'Académie le premier fascicule d'un « Cours de botanique » rédigé en collaboration avec M. Leclerc du Sablon, doyen de la Faculté des sciences de Toulouse.

— M. Rouché présente à l'Académie le premier volume d'un ouvrage intitulé : *Analyse infinitésimale à l'usage des ingénieurs*, par MM. Eugène Rouché et Lucien Lévy. Ce livre fait partie de l'Encyclopédie indusitrielle de M. Léchalas.

— Positions diverses de la fibre neutre dans les corps rompus par flexion ; raison de la fragilité. Note de M. Frémont.

— Sur la propagation des ondes hertziennes dans la télégraphie sans fil. Note de M. Lagrange.

— Etude du nitrate d'uranium. Note de M. Œchsner de Coninck.

1° La calcination brusque du nitrate d'uranium cristallisé fournit une modification rouge du sesquioxyde d'uranium qui paraît être polymère de la modification orange ; 2° Cette modification rouge calcinée pendant 40 heures au rouge sombre, dans une capsule de platine, se transforme partiellement en oxyde brun. Calcinée pendant le même temps, au rouge vif, dans un creuset de platine fermé, *elle ne s'est pas transformée en oxyde vert*, mais a fourni une très petite quantité d'oxyde brun ; 3° La modification orange, qui prend naissance par calcination ménagée du nitrate d'uranium, chauffée pendant 26 heures au rouge sombre, s'est partiellement transformée en modification rouge.

— Action du bromure de bore sur les iodures de phosphore et sur les composés halogénés de l'arsenic et de l'antimoine. Note de M. Tarible.

L'action du bromure de bore sur les composés halogénés du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine a donné la série de composés suivants :

Corps mis en présense de BoO^3		Réactions produites
PCl^3	Composé.	PCl^2, $2BoBr^2$
PCl^5		PCl^5, $2BoBr^3$
PBr^3		PBr^3, $BoBr^3$
PBr^5		PBr^5, $BoBr^3$
P^2I^4		P^2I^4, $2BoBr^3$
PI^3		P^2I^4, $2BoBr^3$ + I
$AsCl^3$		Double décomposition
$AsBr^3$		Solution
AsI^3		Solution
$SbCl^3$		Double décomposition
$SbCl^5$		Double décomposition
$SbBr^3$		Solution
SbI^3		Solution

— Action de l'alcool œnanthylique sur son dérivé sodé ; nouvelle méthode de synthèse des alcools. Note de M. Guerbet.

Dans l'action de l'alcool œnanthylique sur son dérivé sodé il se forme : de l'acide œnanthylique, de l'alcool diœnanthylique, de l'alcool triœnanthylique et l'acide correspondant. Ces différents dérivés prennent naissance par suite d'une série de réactions qui ont déjà été formulées à propos de l'alcool amylique (*C. R.*, t. CXXVIII, pp. 511 et 1002) et qui semblent pouvoir être généralisées au moins pour les alcools supérieurs à l'alcool butylique.

L'acide diœnanthylique obtenu bout à 222-225°, sa densité est 0,8860 à + 15°, refroidi à — 10°, il donne les cristaux fusibles à + 4°. Il diffère donc des deux autres acides isomères déjà connus ; c'est l'acide diœnanthylique β. Quant à l'alcool diœnanthylique β, il bout à 286-289°, ne se solidifie pas à — 20°, sa densité est 0,8405 à + 15°. L'alcool triœnanthylique bout à 202-206° sous 13 millimètres, sa densité est 0,8449 à + 15° C.

— Hydrogénations directes réalisées en présence du nickel réduit ; préparation de l'hexahydrobenzène. Note de MM. Sabatier et Senderens.

Sur le nickel récemment réduit et disposé en couche mince dans le tube même de réduction, on dirige les vapeurs du corps à hydrogéner entraînées par un excès d'hydrogène. Ce procédé permet de réaliser aisément au-dessous de 360° l'hydrogénation du benzène et de ses homologues. On obtient de l'hexahydrobenzène absolument pur si on a employé du benzène cristallisable très pur exempt de thiophène. Cet hexahydrobenzène bout à 81°, se congèle facilement en un solide hyalin fusible à 4°,5.

— Sur le mécanisme des actions diastasiques. Note de M. Hanriot.

L'action de la lipase est arrêtée par un excès d'acide. Or, toute action limitée par les produits mêmes qui se forment peut se concevoir comme résultant de deux réactions, l'une directe, l'autre inverse se contrebalançant partiellement. Ainsi, dans le cas présent, le fait que la lipase a son action décomposante arrêtée dès qu'une certaine quantité d'acide gras est mise en liberté, fait supposer que si l'on met la lipase en présence de glycérine et d'un excès d'acide, elle doit pouvoir les recombiner, de façon à réaliser toujours le même rapport entre les quantités d'acide et d'éther en présence. Cette réversibilité de l'action de la lipase n'est pas un fait isolé. Hill l'a déjà indiquée dans l'action de la maltase sur le glucose. Est-elle générale pour tous les ferments dont l'action est entravée par les produits de la réaction ? C'est probable.

— Recherches sur la fibrinolyse. Note de M. L. Camus.

En résumé : 1° On peut immuniser en injectant dans les vaisseaux des substances en suspension dans l'eau salée à 8 $^0/_0$; 2° Les injections de fibrine ne déterminent pas la production d'un sérum fibrinolytique ; 3° Les globulines du sang d'une même espèce animale ne semblent pas spécifiques au point de vue de l'immunisation. Le sérum de l'animal immunisé par des injections de fibrine précipite non seulement les solutions de fibrine, mais aussi le sérum et les solutions de fibrine-ferment de l'espèce animale qui a fourni la fibrine ; réciproquement, un animal immunisé par des injections de sérum donne un sérum qui précipite le sérum avec lequel a été faite l'immunisation et aussi les solutions de fibrine correspondantes ; 4° Enfin le sérum normal peut redissoudre le précipité provoqué par le sérum de l'animal immunisé. Dans ces expériences, on n'a observé aucun phénomène de solubilisation, mais des phénomènes de précipitation ou de coagulation, de telle sorte que l'on peut considérer que la toxicité des sérums cytotoxiques est due non à une action lysinante, mais à une précipitation ou coagulation amenant la mort de l'élément cellulaire ou du tissu.

— Sur les rapports des grégarines et de l'épithélium intestinal. Note de M. Michel Siedlecki.

Les grégarines produisent une hypertrophie des cellules-hôtes qui les contiennent. Cette hypertrophie semble due non pas à une action mécanique, mais à un processus chimique, les excrétions du parasite produisant l'irritation de la cellule. Ni toutes les coccidies, ni toutes les grégarines n'exercent une action hypertrophiante, et la sensibilité de la cellule parasitée doit être un facteur qui intervient dans la production de l'hypertrophie.

— Le parasitisme intracellulaire et la multiplication asexuée des grégarines. Note de MM. Caullery et Félix Mesnil.

Ce qui résulte le plus clairement des faits exposés dans cette note, c'est l'extrême variété des rapports entre les grégarines et l'épithélium intestinal. On a tous les degrés depuis le développement entière-

ment extracellulaire jusqu'à la croissance complètement intracellulaire avec schizogonie intracellulaire possible.

— Sur la manne de l'olivier. Note de M. Trabut.

Cette manne paraît absolument identique à la manne de frêne. Voici sa composition :

Mannite	52	Débris divers	12,2
Sucre réducteur évalué en glucose	7,8	Perte	5,2
Matières précipitables par l'alcool	9,3	Eau	13,5

— Influence de la pression osmotique du milieu sur la forme et la structure des végétaux. Note de M. J. Beauverie.

— Sur la présence du genre *caprina* dans l'Urgonien. Note de M. Paquier.

— Sur les chaleurs spécifiques de la soie, de la laine et du coton. Note de M. Testenoire.

Réclamation de priorité à propos de la communication faite le 12 février 1900 par M. G. Fleury.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 12 décembre 1900.

Renouvellement du bureau. — M. Albert Scheurer est réélu secrétaire à l'unanimité.

M. Freyss, secrétaire adjoint, ayant donné sa démission, le comité charge, à l'unanimité, M. Oswald de lui succéder. Le secrétaire adresse à M. Freyss l'expression des regrets de tous ses collègues au sujet de sa résolution et le remercie du dévouement avec lequel il a rempli ses fonctions.

Les membres du comité de chimie félicitent M. Albin Haller de la haute distinction dont il vient d'être l'objet, de la part de l'Académie des sciences, qui vient de lui offrir un siège à l'Institut ; ils sont fiers de voir l'Alsace continuer à occuper une place d'honneur dans la section de chimie de cette haute assemblée, après y avoir brillé avec Wurtz, Schützenberger et Friedel.

MM. Nœlting et Freyss donnent communication de leur rapport sur le mémoire au concours « Lutéoline » que le comité a renvoyé à leur examen. Ce travail, des plus intéressants, ouvre un jour tout nouveau sur la constitution de la lutéoline et sur une série de corps non classés appartenant à la même famille. Cette remarquable étude rentre dans les données du prix n° 11 dont voici l'énoncé :

Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

En conséquence, et sur la demande des rapporteurs, le comité demande l'attribution du prix n° 11 à l'auteur du mémoire sur la lutéoline.

Enlevages, sur bleu cuvé, réservant le noir d'aniline. — M. Schmid, chargé de l'examen du pli de M. Prud'homme, a mis au jour les antériorités mentionnées dans le rapport suivant :

Rapport sur le pli cacheté n° 596, du 17 octobre 1889, de M. Prud'homme. — Le procédé en question — réserve rongeante sous noir d'aniline et indigo — avait au moins dix ans, au moment du dépôt du pli cacheté. Ainsi, l'échantillon joint à ce rapport a été fabriqué par M. A. Romann, en 1879-80, dans la maison J. Achon, à Barcelone, d'après les données de M. A. Wehrlin ; mais, déjà un ou deux ans avant, le même procédé avait travaillé dans la maison Frères Kœchlin, à Mulhouse ; il provenait de M. Camille Kœchlin. M. Daniel Holzach a également exécuté le même article, à Déville-lès-Rouen, avant 1889, après l'avoir fabriqué quelques années auparavant à Budapest. Quoique l'article fût déjà vieux à la date du pli cacheté qui nous occupe, ce n'est que quelques années après qu'il a été livré à la publicité ; M. Dépierre le décrit dans le troisième volume de son traité de teinture et d'impression, paru en 1893, et donne des échantillons.

On propose de classer ce pli cacheté aux archives.

Note. — Une lettre de MM. Goldenberg Söhne certifie, avec échantillon à l'appui, que ce même article a été fabriqué par cette maison, en 1882.

Plis cachetés déposés par M. Binder :

Demi-réserve sur mordant de chrome à teindre. — Renvoyé à l'examen de M. Romann.

Gélatine comme succédané de l'albumine dans la fabrication enlevage Prud'homme sur noir d'aniline. — Renvoyé à l'examen de M. Baumann.

Couleurs azoïques superposées au bistre de manganèse dans l'article enlevage sur bistre au sel d'étain. — Renvoyé à l'examen de M. Stricker.

Le comité décide la publication au procès-verbal d'un résumé du travail de M. Weber-Jacquel, que nous donnons ci-après :

Résumé du travail de M. Weber-Jacquel, par M. Oswald. — M. Weber-Jacquel, dans le but de traiter le coton en filature moins brutalement qu'on ne le fait actuellement, propose la marche suivante :

Egrener le coton, l'ouvrir sur une ouvreuse Crigton, le rendre perméable en le traitant dans une machine à laver, telles qu'en emploient les filatures de laine, par des substances comme : sulforicinates, alcool, décoction végétale, écorce de chêne, de châtaignier, de sumac, de quercitron, de cosses de fèves, de lichen, de varech, etc., le sécher et le passer à la carde.

De ce fait, le battage violent et fatiguant la fibre serait supprimé et le coton débarrassé de ses impuretés et rendu plus doux, ce qui faciliterait le cardage et les opérations subséquentes. En outre, le fil obtenu serait déjà préparé pour la teinture sans décruage préalable, ce qui ménagerait encore sa force et son élasticité.

Cependant, une telle installation n'est pas encore faite et l'auteur traite seulement les rubans de carde ou les bobines des bancs-à-broches, avec les substances indiquées, avant leur teinture : 100 eau, 10 alcool, 10 sulforicinate, 5 décoction végétale 1 1/2 à 2° Bé.

Il supprime, de cette façon, les déchets du coton teint en bourre, tout en obtenant un coton souple et élastique.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV[e] — 1[re] PARTIE

Livraison 712 AVRIL Année 1901

LE CAOUTCHOUC, LA GUTTA-PERCHA ET LA BALATA A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900

Par **M. Gerber**

Les visiteurs de l'Exposition qui ont essayé de se faire une idée d'ensemble des produits d'une industrie donnée ont pu constater combien un tel examen est difficile en général.

En ce qui regarde le caoutchouc, le rapporteur de l'Exposition de 1889, M. E. Chapel, déplorait déjà l'éparpillement des objets exposés dans différentes classes (¹) : « On trouvait les instruments « de chirurgie dans la classe 14, les tapis dans la classe 21, les vêtements imperméables dans la « classe 39, les ballons et jouets dans la classe 40, les câbles et accessoires de l'électricité dans « la classe 62, etc.

« Il serait très désirable, ajoutait le rapporteur, que cette classification fût révisée et que « toutes les fabrications du caoutchouc et de la gutta-percha fussent rassemblées dans une classe « unique ; elles sont assez importantes et assez variées pour mériter une place à part. »

La classification édictée par le règlement général pour 1900 n'a pas donné satisfaction à ce vœu. L'éparpillement est encore plus complet qu'en 1889 et l'on trouve du caoutchouc brut ou manufacturé depuis le pont de l'Alma jusqu'à Vincennes. Beaucoup de fabricants ont dû, comme en 1889, exposer dans plusieurs classes : par exemple, le caoutchouc brut dans le groupe 9, classe 54, produits des cueillettes ; les produits manufacturés dans les classes 26 (électricité), 16 (chirurgie), 30 (génie civil), 32 (matériel des chemins de fer et tramways), 99 (industrie du caoutchouc et de la gutta-percha)... Nous en passons.

De là presque impossibilité de voir l'ensemble des produits de l'industrie du caoutchouc ; on en trouve jusqu'en des points où le catalogue officiel ne les signale pas, où les gardiens des salles eux-mêmes les ignorent

D'ailleurs une revue de détail des objets exposés n'aurait pas de réel intérêt ; nous ne l'essayerons pas, notre but étant bien plutôt de noter les connaissances acquises sur les plantes à caoutchouc et les progrès réalisés depuis la dernière grande exposition.

Nous devons constater tout de suite que c'est au point de vue quantitatif surtout que ces progrès sont sensibles. La production générale a doublé à peu près depuis 1889 et plus que triplé depuis 1880. Sous le rapport de la variété, du fini des articles manufacturés, il ne semble pas qu'il ait été fait du chemin depuis 1889. Les vitrines nous montrent en 1900 le même choix de produits, les mêmes applications qu'il y a dix ans, à peu d'exceptions près, exceptions importantes, il est vrai, par leur grand débit, comme le pneumatique pour bicyclettes ou automobiles ; mais, si les apparences sont restées les mêmes, il y aurait, au dire de beaucoup, plutôt déchéance que progrès dans la qualité. Nous examinerons plus loin si cette opinion est fondée.

La production du caoutchouc manufacturé ayant plus que triplé depuis 20 ans, comment la récolte de la matière première, du caoutchouc brut, a-t-elle pu équilibrer la demande toujours croissante de la consommation ?

Récolte du caoutchouc brut

Il est plus juste de dire *cueillette* du caoutchouc, comme le fait d'ailleurs le catalogue, qui range les caoutchoucs bruts dans le groupe 9, classe 54, parmi les « produits des cueillettes » produits de la terre *obtenus sans culture*.

(1) *Rapports du Jury international.* Groupe V (2[me] partie) classes 45 à 47.

En dépit de nombreuses tentatives de plantation et de culture rationnelle de plantes à caoutchouc, dont quelques-unes remontent à plus de 25 ans, c'est encore aux forêts sauvages de l'Amérique tropicale ou du continent noir que l'industrie demande sa matière première. Dans ces régions l'homme blanc vit tout au plus ; il ne peut y travailler ni suivre dans la brousse ou la forêt l'indigène récoltant. Livré à lui-même, celui-ci exploite en imprévoyant : il saigne les plantes à mort ; il épuise des régions entières, qui, après avoir produit pendant quelques années d'excellents caoutchoucs, ne donnent plus ensuite que de maigres produits, de plus en plus fraudés. Il pénètre alors plus au cœur du continent où il attaque avec la même sauvagerie les réserves encore intactes. Cela s'est passé ainsi en maints endroits : au Soudan, au Natal. Dans l'Amérique centrale, le Guatemala, la République de Costa-Rica ont cessé pendant quelques années leurs envois de caoutchouc.

Le déchet de production a toujours été compensé et au delà par les envois de nouveaux centres : Le Congo belge par exemple qui, en 1891, ne fournissait encore qu'une centaine de tonnes, jette aujourd'hui sur le marché près de quatre mille tonnes par an. Ailleurs on a découvert et exploité de nouvelles plantes à caoutchouc, telle l'Intisy, euphorbe abondante dans la brousse du sud de Madagascar, entre Tuléar et Fort-Dauphin et qui a produit pendant quelques années un caoutchouc excellent. Du Tonkin et du Laos nous arrivent, depuis peu, des caoutchoucs analogues à ceux des Indes hollandaises, fort bien récoltés, et qui, du premier coup, ont obtenu d'assez hauts prix sur les marchés.

Puis il y a le bassin de l'Amazone, la région équatoriale de l'Amérique du Sud, qui reste la principale source du caoutchouc, source inépuisable pour un assez grand nombre d'années. Les explorations les plus récentes signalent, en effet, dans ces vastes plaines, périodiquement inondées aux époques des grandes pluies, d'énormes réserves d'arbres à caoutchouc, en particulier de l'*hevea* qui fournit le produit le plus estimé. La main-d'œuvre seule pourrait manquer ; les races humaines qui résistent à ce climat, sous la forêt à fond marécageux, ne sont ni parmi les plus nombreuses ni parmi les plus actives.

Le tableau suivant, donnant de dix en dix ans le chiffre des exportations de caoutchouc du Brésil, montre l'importance de la production de cet Etat et le rapide accroissement des besoins de l'industrie.

Exportation en :	tonnes de 1 000 kilogrammes
1840	100
1850	323
1860	1 932
1870	4 734
1880	8 450
1889	15 532
1899	23 600
1900 (estimation)	25 000

La production totale en caoutchouc brut est évaluée pour 1900 à environ 45 000 tonnes. On voit que le Brésil en fournit à lui seul plus de la moitié.

Dans ces 25 000 tonnes entre, pour la plus grande part, la sorte dite *Para* (du nom du port d'exportation : Para de Belem). C'est, comme l'on sait, le caoutchouc type, dont le cours est régulateur du marché des autres sortes Il est produit par plusieurs variétés d'hévéas encore mal déterminées. D'après E. Poisson, qui a visité les environs de Para en 1898, les indigènes distinguent dans le bas fleuve deux heveas. d'après la coloration plus ou moins foncée de l'écorce et de la frondaison : le *seringa* (hevea) noir et le blanc. Le premier fournirait un caoutchouc de meilleure qualité ; mais les récolteurs mélangent le lait des deux espèces (ou variétés ?).

Sur le haut fleuve, au confluent de l'Amazone (Rio Solimoes) et du Rio Negro, aux environs de Manaos, on signale aussi deux heveas : le *seringa torrada* et le *seringa verdadeira* ou véritable, dont les produits ne seraient pas identiques. Coudreau a trouvé dans quelques affluents de l'Amazone, des heveas qui s'élèvent, dans les contreforts des Andes, jusque vers 3 000 pieds d'altitude. C'est une espèce spéciale, donnant une semence moins grosse que l'hevea des parties basses. Cette dernière ne serait pas, comme on l'imprime toujours, l'*hevea braziliensis*, dont l'habitat est le haut Orénoque, mais bien l'*hevea Sieberi*.

Outre le caoutchouc para et les déchets de sa récolte connus sous les noms de *Scraps* ou *Sernambys*, le Brésil exporte d'autres sortes moins estimées :

Le *Caucho*, produit de mélanges de latex à caoutchouc où dominerait le latex du *castilloa elastica*.

Le *Céara* ou *Manicoba*, produit du *Manihot Glaziovii*, dont l'exportation, de 170 tonnes en 1889 a passé à plus de 1 000 tonnes en 1899. C'est Fortaleza, capitale de l'Etat de Céara, qui exporte la plus grande partie de cette sorte, récoltée dans la région sèche du Brésil (Etats de Céara, de Piauhy et de Maranao).

Enfin le *Mangabeira* ou *Santos sheets* produit par plusieurs variétés de *hancornia* :

1° *Hancornia speciosa*, déjà connu ;

2° *Hancornia* non dénommé, à fruit globulaire, croissant dans les parties les plus froides de l'Etat de Saint-Paul ;

3° *Hancornia Barrettoi* (Naudin) récemment découvert dans les parties les plus chaudes du même Etat. Ce dernier, d'après L. P. Barretto de Sao-Paulo (Saint-Paul), serait le roi des arbres à gomme. Un arbre adulte donnerait, par une seule incision, jusqu'à 15 kilogrammes de la meilleure gomme. Le latex de mangabeira étant généralement coagulé par addition d'un suc acidulé (citron) ou d'eau salée, le caoutchouc, en volumineuses plaques, enferme tout le sérum ; le déchet de route, la perte de poids au déchiquetage sont par suite considérables, rarement inférieurs, ensemble, à 60 % pour le caoutchouc frais. Au lieu de 15 kilogrammes il faut donc lire 5 à 6 kilogrammes de caoutchouc réel par arbre ; c'est déjà fort beau. Quant à la qualité, elle est en réalité peu estimée et très variable d'ailleurs.

Le Brésil n'a pas participé à l'Exposition de 1900. Par suite ses produits n'étaient représentés que par une seule maison dont le siège est à Manaos avec succursales à Londres et à Paris ; la maison Marius et Lévy exposait à la classe 54 d'énormes blocs de para et de ses sous-produits, les sernambys. L'un des blocs pesait plus de 800 kilogrammes, représentant, aux cours actuels, une valeur d'une dizaine de mille francs.

Quelques fabricants, dans d'autres classes, exposaient également des blocs plus ou moins volumineux de para.

Autres pays producteurs de l'Amérique-Centrale. — Bolivie. — Sa production est obtenue des variétés d'heveas poussant en terrains secs par les mêmes procédés qu'au Brésil. Elle est d'excellente qualité et classée comme para supérieur. Aucun exposant.

Pérou. — Ici l'hevea ne se rencontre plus qu'à l'état d'exception ; c'est le *Castilloa elastica* dont l'habitat remonte jusqu'au Mexique à travers l'Equateur, la Colombie et les républiques de l'isthme de Panama qui devient le producteur presque exclusif. Saucissons ou boudins du Pérou, *Peruvian slabs* ou *caucho* étaient exposés par les maisons Marius et Lévy, succursale d'Iquitos, et Juan B. Vega également à Iquitos.

Outre les produits de ses propres forêts, le Pérou exporte, plus particulièrement par le port de Mollendo, du caoutchouc provenant de l'hevea de montagne, récolté dans les hautes régions de la Bolivie. Ce caoutchouc, préparé à l'enfumage, comme les paras classés de l'Amazone, est connu dans le commerce sous le nom de para Mollendo. Il est de belle qualité quoique inférieur au véritable Para.

Equateur. — Cette République était extrêmement bien représentée à l'Exposition par les produits de ses forêts, plantes médicinales, quinquinas de toutes sortes, cires végétales, etc. La production de caoutchouc de ce pays, après un temps d'arrêt, semble avoir repris sous l'influence des mesures conservatoires édictées depuis 1889 par le gouvernement. Plusieurs exposants dans la classe 54, dont 2 municipalités. Les produits exposés, connus dans le commerce sous les noms d'*Esmeralda* ou de *Guayaquil*, ressemblent à ceux du Pérou ; comme eux ils proviennent du Castilloa ; on ne sait encore de façon certaine si cet arbre offre peu ou beaucoup de variétés. La littérature spéciale la plus récente ne donne pas à cet égard d'indications précises.

Les caoutchoucs de Castilloa arrivent sur le marché sous les noms de saucissons, scraps, sernambys du Pérou, du Mexique, de la Colombie suivant le pays d'origine, ou sous les noms du port d'embarquement : Guayaguil, Savanilla, Mollendo. Ce sont là des étiquettes purement géographiques couvrant des qualités souvent très variées : certains sont d'excellents caoutchoucs, secs et nerveux ; d'autres médiocres ou même mauvais, mous et plus ou moins gras ou pâteux ; l'analyse indique dans ces caoutchoucs de 7 jusqu'à 16 % et plus de résines solubles dans l'acétone. Quoiqu'on sache que les modes de récolte et de coagulation, les soins pris pour la conservation, ont une influence marquée sur la qualité des caoutchoucs, on est conduit néanmoins à attribuer ces sortes de valeurs si différentes, à diverses espèces ou variétés de Castilloas.

Colombie. — Le Castilloa domine sur tout le versant montagneux du Pacifique. Au contraire, dans les parties basses du versant amazonien, en particulier le long du Napo, on retrouve de l'hévéa. Le caoutchouc récolté dans cette dernière zone, aussi bien qu'une grande partie de celui provenant de la province brésilienne avoisinante et du territoire contesté entre les deux Républiques, traverse les Andes pour s'exporter par l'Equateur ou le Pérou. Il évite ainsi le droit de 20 % dont le gouvernement brésilien frappe tous les caoutchoucs récoltés sur son territoire ou transitant sur son réseau fluvial.

La Colombie exportait autrefois sous le nom de son principal port dans la mer des Antilles, *Carthagène* (ou *Caucho blanc*), un caoutchouc assez estimé. Celui-ci avait presque entièrement disparu du commerce. Récemment l'expédition envoyée dans ces régions par le Comité d'études coloniales de Berlin (1) a pu déterminer l'origine de cette gomme ; c'est un *sapium* encore

(1) *Kolonial Wirtschaftliches Komitee.* Voir « *Tropenpflanzer* », septembre 1900, page 427.

inconnu, poussant dans les parties sèches et élevées, les plus saines du pays. On l'a retrouvé dans l'Equateur, sur les flancs du Chimborazo, à partir de 1200 mètres et jusque vers 6 500 pieds d'altitude. Ce serait donc un excellent producteur de caoutchouc à cultiver. Cette découverte a suscité dans la région une véritable « fièvre de caoutchouc ».

Une autre variété de *sapium* pousse dans les parties plus basses et humides ; le caoutchouc que l'on en tire porte sur place les noms de *Caucho andullo blanco* ou *cauchillo*. Il serait moins estimé que le précédent.

D'après Godefroy Lebeuf, horticulteur à Paris, le véritable *sapium* à bon caoutchouc, donnant le *Caucho blanco* ou *virgen*, n'est pas celui qui pousse aux hautes altitudes, mais bien le *sapium* des régions basses à climat chaud et humide.

Cette indication (1) est en contradiction avec les rapports de l'expédition allemande et avec ceux de Sir Robert Thomson, ancien chef de plantation de quinquinas à la Jamaïque, qui en 1883, a le premier signalé le sapium comme excellent producteur de caoutchouc et proposé au gouvernement britannique de l'introduire aux Indes. Thomson dit que le meilleur caoutchouc de sapium est récolté vers 5 à 6 000 pieds d'altitude, entre le 3e et le 4e degrés de latitude nord. Le produit obtenu se vendait à l'époque, sur le marché de Londres, sous le nom de *Columbia scrap*.

La *Colombie* n'avait pas exposé.

Le Vénézuela ne figurait pas davantage à l'Exposition. Cet Etat récolte sur les bords de l'Orénoque, et en remontant le fleuve et ses affluents jusque dans le territoire contesté avec le Brésil, de notables quantités de caoutchouc. C'est la région où pousse le véritable *Hevea guyanensis* décrit par Aublet en 1768, le plus anciennement connu des arbres à caoutchouc.

Le caoutchouc de l'Orénoque est en pains analogues à ceux du para de l'Amazone, mais de qualité moins fine en raison des moindres soins donnés à la récolte du lait et à l'enfumage. Il arrive en Europe surtout sur le marché de Hambourg, où il est connu sous les noms de para orinoco ou de para de Ciudad Bolivar.

Outre ce beau caoutchouc, le Vénézuela fournit au commerce une substance voisine de la gutta-percha, la Balata, dont nous dirons quelques mots plus loin.

Les autres pays de l'Amérique Centrale, producteurs de caoutchouc, sont, par ordre d'importance de production :

Le *Mexique*, qui avait une dizaine d'exposants de caoutchouc ; celui-ci provient exclusivement du Castilloa.

Le *Nicaragua* et le *Guatemala* exposaient en commun leurs richesses en gommes, quinquinas, écorces, caoutchouc. Les réserves de Castilloa ont été épuisées dans ces pays et il faudra des années pour les reconstituer. Ces gouvernements y tendent par des mesures fiscales favorisant les entreprises de plantations. L'un des exposants, M. René Guérin, a présenté au jury une étude intéressante sur le caoutchouc produit par le Castilloa.

La République de *Salvador* avait 8 exposants dans la classe 54 ; tous montraient du caoutchouc comme produit principal.

Le *Honduras* et *Costa-Rica* n'avaient pas exposé. Ce sont de petits producteurs, dont on ne reçoit que par intervalles éloignés des lots peu importants de caoutchouc, classés comme ceux des Etats voisins et provenant comme eux du Castilloa elastica. Là aussi l'exploitation inconsidérée a épuisé les réserves accumulées dans les forêts.

Les régions dont nous venons de parler, les bassins de l'Amazone, de l'Orénoque et de leurs affluents, la partie tropicale des Andes, l'isthme qui relie les deux Amériques et la côte mexicaine du Pacifique fournissent à l'industrie plus des deux tiers du caoutchouc qu'elle consomme. La hausse constante du prix de la matière première (2), l'épuisement des ressources naturelles de certains Etats, avaient depuis longtemps attiré l'attention des gouvernements et provoqué l'adoption de mesures conservatoires et d'essais de plantations ou de repeuplement. Plusieurs gouvernements de l'Amérique Centrale, les diètes provinciales de quelques Etats du Brésil, ont édicté des lois encourageant, par des primes, la plantation des caoutchouquiers ; quelques-uns ont défendu provisoirement l'exportation de tout caoutchouc qui ne pourrait justifier provenir d'une plantation.

On trouve, dans diverses publications, l'indication d'essais de culture remontant à plus de 25 ans (3) ; vers 1879-1880, lors de la grande hausse de la matière première, il y eut une énergi-

(1) *Revue des cultures coloniales*, n° 44 de janvier 1900.

(2) Le para, qui valait 3 fr. 50 le kilogramme en 1855, a atteint en 1879 le cours de 14 francs. Il a oscillé depuis entre 9 et 14 francs ; mais, abstraction faite des cours extrêmes dus à des causes occasionelles et à la spéculation, la hausse de prix est continue, et, depuis 5 ans, se traduit chaque année par une élévation de 0 fr. 40 à 0 fr. 60 sur le prix moyen de l'année précédente.

(3) On en connaît même authentiquement de plus anciennes. Le Dr Axel Preier, qui a visité récemment, pour le compte d'une société coloniale allemande, l'île de Ceylan et les Indes Hollandaises, rapporte, dans le n° de septembre 1900 du « Tropenpflanzer » (page 428) que, dans le voisinage de Subang,

que poussée d'opinion dans les pays intéressés ; de nouveaux essais de plantation furent entrepris en divers pays. Le résultat, s'il n'est pas tout à fait nul, est dans tous les cas fort médiocre. Les produits provenant de culture sont une rareté. Si l'on interroge un homme au courant du marché général des caoutchoucs, on obtient cette réponse sur la quantité du caoutchouc cultivé actuel : « dix tonnes par an ? peut-être ; dans tous les cas pas vingt ! » moins du dix-millième de la production totale !

Selon toute vraisemblance cet état de choses va se modifier ; de nombreuses entreprises ayant pour objet la plantation d'arbres à caoutchouc se sont fondées dans ces dernières années, en divers pays, en particulier aux Etats-Unis. Ces dernières ont jeté leur dévolu comme terrain sur les domaines voisins, le Mexique, les républiques de l'isthme, et choisi comme producteur le Castilloa, qui vit dans ces régions à l'état sauvage, s'y répand aisément par la culture et donne, après 6 ou 8 ans, un caoutchouc de bonne qualité moyenne et en quantité probablement rémunératrice (1).

Les caoutchouc d'Afrique. — La région intertropicale de l'Afrique, depuis le Sénégal jusqu'à l'Angola, depuis le Caire, où des compagnies anglaises plantent du *ficus*, jusqu'au 20e parallèle sud et même, à Madagascar, jusque vers le 26e, tout le cœur de cet immense continent abrite, dans ses forêts en partie inexplorées encore, des plantes à caoutchouc des espèces les plus variées. Et, fait bien remarquable, de toutes les espèces de l'Amérique centrale ou du Brésil, *aucune* n'a été rencontrée jusqu'ici dans le continent noir : ni l'*Hevea* de l'Amazone, ni le *Manihot* des provinces sèches du Brésil, ni le *Castilloa*, dont l'habitat s'étend, en Amérique, presque d'un tropique à l'autre, ni le *Mangabeira* ou le *Sapium*. En Afrique, ce sont des lianes qui fournissent la majeure partie du caoutchouc ; le fait a été signalé d'abord par Sir John Kirk, consul anglais à Zanzibar, confirmé par Livingstone, le Dr Peters, et vérifié depuis pour toutes les régions successivement explorées durant ce dernier quart de siècle. On connaît aujourd'hui, de façon plus ou moins précise, plus d'une vingtaine de lianes du genre *Landolphia* (2) : quelques-unes fournissent de bon caoutchouc, d'autres donnent des produits médiocres, d'autres enfin ne contiennent dans leur latex que des résines inutilisables.

Les noirs mélangent le latex de ces dernières avec les latex coagulables des bonnes lianes ; d'où l'infinie variété et la qualité peu suivie de la plupart des caoutchoucs d'Afrique.

Outre les lianes, on connait comme producteurs de caoutchouc :

1° Sur toute la côte occidentale, depuis la Côte d'Ivoire et la Côte d'Or jusqu'au Cap Palmas, le *ficus Vogelii*, dont le produit contient de 25 à 33 % de résine soluble dans l'acétone. On exploite nombre d'autres variétés de ficus. Par exemple, dans l'Usambara et le Kilimandjaro, les indigènes saignent le *ficus Holstii* ; à Madagascar, le *ficus trichopoda*, dont le caoutchouc n'est pas mauvais, par exception, la plupart des ficus d'Afrique donnant des caoutchoucs résineux, inférieurs.

2° Du Lagos est venu pendant quelques années un caoutchouc estimé, produit du *Kickxia africana* (*Benth*) (apocynée). Ce grand arbre, qui n'a été déterminé que vers la fin de 1897, possède un sosie qui lui ressemble au point que, pendant longtemps, le faux et le vrai Kickxia ont été confondus ; d'où les indications très contradictoires sur le produit de cet arbre décrit tantôt comme un excellent caoutchouc, tantôt comme une résine sans valeur. Les récolteurs mélangent souvent les deux latex.

3° D'autres apocynées, comme le *tabernaemontana stenosiphon*, qui croît à San Thomé entre 900 et 1 500 mètres d'altitude, et quelques espèces voisines sont signalées comme donnant un excellent caoutchouc, mais en trop faible quantité pour être exploitables.

---

province de Tjiasem, à Java, il a visité une propriété qui comporte 40 hectares plantés en ficus elastica depuis 1864-1865. On a commencé à saigner ces arbres seulement à l'âge de 18 ans. Les 5 000 pieds dont se compose la plantation ont rendu :

En 1894	3 060 kilogrammes
1895	3 520 »
1896	1 670 »
1897	3 270 »

soit une moyenne de 600 grammes environ par arbre avec des écarts allant depuis 100 grammes jusqu'à 12 kilogrammes par pied.

(1) Voir les études de Koschny, de Costa-Rica, dans le « Tropenpflanzer » juin 1899, p. 244 et dans le même recueil, octobre 1899, les notes sur la culture du Castilloa dans le Guatemala et l'Etat de Costa-Rica, du Dr Karl Sapper. Il existe aussi sur ce sujet des études de M. Hart, directeur du Jardin botanique de *Port of Spain* (Trinité).

(2) Alfred Dewèvre dans son opuscule « Les caoutchoucs africains » (Bruxelles 1895) en a décrit 19 sortes différentes ; Pierre, qui dirigea le jardin d'essai de Libreville, en a caractérisé 2 autres et Jumelle une 3e. La plus répandue est L. *Comorensis*, *var. florida* : on la rencontre depuis les Comores et le Mozambique jusqu'à l'Est anglo-africain, et depuis la Sénégambie jusqu'à l'Angola. Elle ne donne pas de caoutchouc.

4° Dans le centre du Congo belge, près de la Nouvelle-Anvers, le long de la Sangha, on a signalé divers grands arbres à caoutchouc non encore identifiés ; parmi eux un *ficus* qui donnerait un bon caoutchouc.

5° Dans le sud du Congo et dans l'Angola les noirs extraient, des racines de deux apocynées (*carpodinus* et *clitandra*) qui poussent dans le sable, un caoutchouc médiocre qui est connu dans le commerce sous le nom de *bas Congo* ou de *thimbles* du Congo.

6° Dans l'Est africain allemand, on trouve un caoutchouc dit *mgoa*, produit d'un arbre de 10 mètres environ de haut, *mascarenhasia elastica* (K. Schumann), apocynée qui se plaît dans les terrains les plus variés et pourrait peut-être se cultiver.

7° A Madagascar, une apocynée également, appelée dans le pays *hazondrano*, donnerait la plus grande partie du caoutchouc exporté depuis 1891 de Fort-Dauphin. D'autres attribuent ce caoutchouc, vendu sous la dénomination de *Madagascar Niggers*, à une euphorbe, l'*Intisy*. La grande île possède encore comme producteurs de caoutchouc, outre les landolphias, divers arbres ou arbustes non identifiés : au nord, le *barabanjo*, donnant un caoutchouc un peu mou ; à l'ouest, le *sidroa* ; au sud, l'*érobaty* et diverses *asclépiadées*, etc. (1).

Bornons là cette énumération forcément incomplète. Nous pensons en avoir dit assez pour expliquer la variété infinie de qualité des caoutchoucs de provenance africaine.

De toutes ces sortes commerciales, celles-là seules étaient représentées à l'exposition qui se récoltent ou transitent dans les colonies françaises ou portugaises. Le Congo belge, le producteur le plus important après le Brésil (2), n'avait pas exposé, non plus que les colonies anglaises ou allemandes : Sierra Leone, Lagos, Cameroun, Zanzibar.

Le Congo français fournirait un caoutchouc de belle qualité si l'on réussissait à empêcher la fraude du nègre récoltant. Cinq exposants :

Ancel Seitz, à Paris.
Comités locaux de la colonie. à Libreville.
Compagnie française du Congo occidental.
Société agricole et commerciale du bas Ogôoué.
Société agricole et commerciale de Sette-Cama.

Etablissements français de la Côte d'Ivoire. — Caoutchouc moins estimé que le précédent ; les plantes à caoutchouc les plus variées abondent dans cette région, et les récoltants mélangent tous les sucs coagulables. Les produits arrivent souvent altérés, résinifiés en partie, *tournés au gras*, sur les marchés européens. Trois exposants :

Comité local d'Exposition, à Grand Bassam.
Daudy (Albert) »
Philibert et Cie »

Dahomey et dépendances. — Il vient de temps à autre sur le marché des lots de cette provenance, quelques-uns fort estimables. Exposants :

Comité local de l'Exposition, à Porto-Novo.
Compagnie de l'Ouémé Dahomey, à Paris.

Guinée française. — De cette région proviennent les meilleurs caoutchoucs de notre domaine colonial, Madagascar excepté. Les belles sortes connues sous les noms de Twists du Soudan, de

---

(1) Paul Grélot. — *Origine botanique des caoutchoucs*, Paris 1899.

(2) D'après O. Warburg (Tropenpflanzer 1900, p. 312) l'exportation de caoutchouc se serait élevée :

	Pour l'Afrique entière	Pour le Congo Belge seul
En 1895	11 447 tonnes	576 tonnes
1896	12 610 »	1 195 »
1897	11 935 »	1 662 »

Presque tout le caoutchouc du Congo belge se dirige sur Anvers, où s'est établi depuis 1889 un marché de caoutchouc très important qui attire à lui, depuis deux ans environ, une part de plus en plus grande de l'exportation de nos propres colonies : Côte d'Ivoire, Soudan, Rivières du Sud, Conakry, etc.

Les importations du caoutchouc à Anvers se sont élevées :

En 1889	5 tonnes
1890	30 »
1891	21 »
1893	167 »
1895	531 »
1897	1 724 »
8 9	3 403 »

Conakry prima ou de *red Sierra Leone* (1) sont fort estimées et obtiennent à Anvers ou à Liverpool des prix élevés. Exposants :

Administration du Fouta Djalou, à Timbo.
Assémat frères et Cie, à Conakry.
Chavanel Elie, à Conakry.
Comité local d'Exposition, à Conakry.
Compagnie coloniale d'exportation, à Paris.
Gautier, Philippart et Cie, à Conakry.
Torrillon et Cie, à Clermont-Ferrand, comptoir à Conakry.

Sénégal et dépendances (Casamance, Soudan français). — Exposition purement administrative et militaire. Tous les cercles avaient exposé du caoutchouc, ce qui ne veut pas dire que le pays en produise beaucoup. Il faut faire exception pour la région de la Casamance qui donne un caoutchouc de liane (Landolphia Senegalensis) estimable et de qualité assez suivie. Exposants non officiels :

Comité central du Sénégal, à Saint-Louis.
Compagnie française de l'Afrique, à Paris.
Comité local du Soudan français, à Kayes.
Musée et Institut colonial de Marseille.

Madagascar. — Exposition très complète de toutes les sortes de caoutchouc produites dans l'île. Indépendamment des administrations locales des provinces, nous avons noté comme exposants libres :

Bouquet (Emile), à Farafangana.
Compagnie coloniale et des mines d'or de Suberbieville.
Compagnie lyonnaise de Madagascar, à Lyon.
Delacre, à Paris.
Frager, à Paris.

L'exposition du service des forêts de Madagascar méritait une mention spéciale.

Les caoutchoucs de Madagascar sont très variés, comme les végétaux qui les produisent. Le sud exporte des sortes très sèches, fortes et nerveuses, mais se conservant mal. Le nord (Majunga, Tamatave) envoie des caoutchoucs plus mous, mais à pâte très liante, recherchés pour la fabrication du caoutchouc durci (Madagascar Pinky). Les réserves forestières ont malheureusement été saccagées, et l'exportation est en voie de forte diminution. Les mesures conservatoires et les encouragements à la culture prodigués par le gouvernement de la colonie ne pourront avoir d'effet que dans quelques années.

Colonies portugaises. — L'Angola portugais exporte sous les noms de *Loanda* ou de *Benguela* des caoutchoucs de qualité moyenne, récoltés dans la partie centrale du pays et, sous le nom de Thimbes, une sorte relativement peu estimée provenant des bords du Cunéné, rivière qui sépare le territoire portugais d'avec le Damaraland allemand. Cette sorte, déjà signalée plus haut, a ceci de particulier, qu'elle est obtenue par un traitement des racines de plantes de steppes, poussant sur un sol aride et sablonneux. Ces plantes, Carpodinus lanceolatus et Clitandra Henriquesiana (K. Schumann) seraient, au dire d'un explorateur allemand, H. Baum (2), assez répandues sur un immense territoire, dans les plaines élevées et sèches, entre les courants d'eau. La préparation de ce caoutchouc consiste en une série d'opérations assez analogues à un rouissage, qui pourrit les racines et permet d'agglomérer le caoutchouc par battage en éliminant du même coup les débris ligneux désagrégés par la fermentation et par des brouillisages à l'eau.

Les produits de cette région étaient représentés par une douzaine d'exposants. On en comptait à peu près autant pour la grande colonie portugaise de l'Est africain, le Mozambique. C'est sous le nom de ce port que nous arrive un caoutchouc de qualité appréciée, récolté dans la région des grands lacs, vers le Nord de la colonie. Les variétés de Landolphia qui le fournissent, où domine le *L. Kirkii* sont répandues sur la côte jusque vers Zanzibar d'où s'exportent des sortes de caoutchouc identiques. L'exploitation inconsidérée des indigènes, entre 1870 et 1890, avait si complètement épuisé les réserves que, durant une dizaine d'années, le caoutchouc de Mozambique était devenu rare sur le marché. La nature ayant reconstitué des approvisionnement suffisants, les récolteurs se sont remis à l'œuvre et la production du Mozambique a repris une certaine importance.

Signalons un dernier exposant de caoutchouc africain dans la classe 54 :

La *République de Liberia*, enclavée entre la Guinée française, le Soudan et la colonie anglaise de Sierra Leone, produit des caoutchoucs comparables à ceux des pays voisins et confondus avec

(1) La colonie anglaise voisine a, pendant longtemps, draîné les produits du Fouta Djalou et de la bouche du Niger, d'où les dénominations anglaises qui sont restées.
(2) *Tropenpflanzer*, octobre 1900, p. 475 à 480.

eux sur les marchés européens. Les *Twists* et les *Niggers* de ce pays ne diffèrent ni d'apparence ni de qualité des sortes correspondantes de Sierra Leone.

Essai de culture de plantes à caoutchouc en Afrique. — Le grand producteur de l'Afrique, le Landolphia, en lianes grimpantes, ne s'exploite utilement pour le récolteur que par le procédé de l'abattage. Presque partout où l'on a pu le voir opérer, le noir découpe la liane en tronçons : il tire la plante pour en tirer d'un seul coup le maximum de caoutchouc.

De là l'épuisement rapide de régions fort riches, qui demeurent improductives pendant des années, après avoir alimenté le marché durant 4, 5 et 10 ans. Le phénomène est constant en Afrique : après le Sénégal, le Soudan a cessé de produire ; le Mozambique, le Natal, Madagascar offrent des exemples pareils. Lorqu'il a dévasté les régions côtières, le noir s'enfonce vers les forêts de l'intérieur, dont Livingstone et Stanley nous ont signalé les richesses. L'Etat libre du Congo, dans l'aire duquel se trouvent, dit on, des réserves énormes, est aujourd'hui parcouru et attaqué dans tous les sens, le long des affluents du grand fleuve. Quoiqu'une dizaine d'années à peine se soient écoulées depuis que les premiers caoutchoucs de cette origine ont fait leur apparition sur nos marchés, il y a déjà des régions stérilisées, qui ont cessé de fournir ou dont la production a baissé dans d'énormes proportions : tel le bassin du Kassaï qui donne le caoutchouc le plus estimé du Congo.

Or le caoutchouc est, avec l'ivoire, le grand échange de l'Afrique tropicale ; tous deux, produits de chasse et de cueillette, s'épuisent. Ils est donc de l'intérêt majeur des colonies essaimées par tous les Etats de l'Europe sur les côtes du continent africain de se prémunir contre l'épuisement, contre la destruction des réserves de caoutchouc ou de les remplacer par des cultures rationnelles. De là de multiples tentatives, des essais poursuivis dans tous les jardins botaniques, des mesures conservatoires, comme cet arrêté récemment pris par les autorités du Congo libre, qui oblige à planter au moins 150 arbres à caoutchouc par chaque tonne de caoutchouc exportée. Le « bulletin officiel de l'Etat indépendant du Congo » ne précise pas l'espèce des arbres à caoutchouc qu'il faut planter et n'édicte aucune mesure de contrôle. Cet arrêté, comme tous ceux de ce genre, n'apportera sans doute aucune amélioration à l'état de choses actuel.

Mais, dit-on, pourquoi l'initiative privée n'entreprend-elle pas cette culture, qui, aux prix élevés du caoutchouc, ne peut manquer d'être rémunératrice ? Ne recueille-t-on pas dans nos Landes, par des procédés qui rappellent assez ceux de la récolte du caoutchouc, des térébenthines qui valent 10 francs les 100 kilogrammes, cent fois moins que le caoutchouc ? Ce n'est pas ici le lieu de discuter cette assimilation et de montrer combien elle est superficielle. Notons seulement en passant l'une des principales causes d'échec des essais tentés jusqu'à ce jour : Devant la difficulté ou l'incommodité de travailler avec des lianes, guidés aussi par l'espoir d'obtenir de meilleurs caoutchoucs, la plupart des gouvernements ont tenté d'*acclimater* les espèces américaines : l'hevea, le Céara (1). Or l'expérience a condamné ces tentatives d'acclimatation en Afrique, comme elle l'avait fait 10 et 15 ans auparavant à Ceylan et dans les Indes. Si l'hevea pousse admirablement sous le climat chaud et humide de la Côte d'Or, de la Côte d'Ivoire, du Cameroun, il n'y donne presque pas de caoutchouc. Il en est de même du Manihot Glaziowii, dont la rapide croissance, la frondaison magnifique dès la 3e année avaient fait naître de si grandes espérances ; lorsqu'on vient à saigner cet arbre, arrivé à l'état adulte, âgé de 6-8-10 ans, on n'en tire qu'une faible proportion de caoutchouc, insuffisante à payer seulement les frais de récolte. Au lieu d'*acclimater*, on cherche maintenant à *repeupler* avec les espèces indigènes donnant dans la région le caoutchouc le plus estimé. Il paraît qu'au Congo belge existeraient déjà quelques plantations de lianes, de *Landolphia owariensis* ou *L. Petersiana* (Dewèvre) qui seraient prochainement en âge de rendement. Dans l'Est-africain allemand (en face de Zanzibar) on essaie de cultiver le *Mascarenhasia elastica ;* au Cameroun, au Lagos, sur la côte d'Accra, c'est le *Kickxia* véritable qui passe pour l'arbre d'avenir. Quoi qu'il en soit, il semble qu'à l'heure actuelle aucune entreprise de culture de caoutchouc, en Afrique, n'est entrée dans la période de rendement. On en est encore, comme en Amérique d'ailleurs, à la période d'essais et d'espérances.

Caoutchoucs d'Asie et d'Océanie. — Ce sont les *ficus* qui fournissent la grande partie du caoutchouc de l'Inde anglaise, de l'Indo-Chine et des Indes hollandaises : le *ficus elastica* et d'autres variétés de la famille des morées, *ficus macrophylla*, f. *laccifera*, f. *obtusifolia*, etc. Parmi les autres producteurs de caoutchouc asiatiques, on cite surtout deux apocynées, l'*urceola esculenta* et le *Willughbeia edulis* de Roxburgh. Il est possible que diverses lianes soient mises à contribution par les indigènes, en Indo-Chine, à l'île de Bornéo et dans les nombreuses îles de l'archipel malais qui récoltent du caoutchouc.

Les Indes anglaises et hollandaises, l'Assam, Ceylan, Java, Bornéo n'avaient pas exposé de caoutchouc.

(1) E. Pierre, le créateur du Jardin d'essai de Libreville, a cherché à acclimater cet arbre, le *Manihot Glaziowii*, au Congo français. Ces essais remontent à 1887. Lorsqu'on a voulu saigner les arbres âgés de 6-8-10 ans, on a reconnu qu'ils ne donnaient que *des traces* de caoutchouc.

Seules nos possessions de l'Indo-Chine présentaient à l'Exposition des exemplaires de caoutchoucs asiatiques.

Le Tonkin et le Laos expédient, depuis peu de temps, de notables quantités de caoutchouc sur la place de Marseille (1). Ces sortes nouvelles ressemblent assez aux caoutchoucs de Java. Elles figuraient dans les vitrines de :

La Compagnie Indo-Chinoise, à Hanoï
Le Comité local du Cambodge, à Pnom-Penh.

Une autre de nos colonies, la Nouvelle-Calédonie, envoie depuis peu, sur nos places, un assez beau caoutchouc de couleur ardoisée, brillant, satiné, provenant d'un arbuste non identifié dénommé Saa par les indigènes des Loyalty qui l'apportent à Nouméa. Cet arbuste se trouverait, dit-on, à l'île des Pins. Il figurait avec d'autres types de caoutchoucs néo-calédoniens, dont l'origine exacte n'est pas mieux déterminée, dans les vitrines de :

J.-J. Wright, à Lifou.
Ribaud, à Maré.
Dewambez, à Bourail.
Hagen, à Nouméa.
Georges Ayrauld, à La Négropo.

Cette dernière maison exposait du caoutchouc de Banian, produit assez médiocre et qui ne peut prétendre qu'à la valeur d'un succédané du caoutchouc, analogue aux produits connus dans le commerce sous les noms de *Bornéo mort* et de *Almeidina*. Nous dirons quelques mots de ces derniers, sur lesquels on n'avait jusqu'ici aucun renseignement précis.

D'après le journal *Indische Mercur* n° 10 de 1900, le Bornéo mort, employé comme succédané de la Gutta Percha et du caoutchouc, est récolté dans l'Ouest de Bornéo (province de Pontianak). Le Dr Van Romburgh, directeur du jardin d'essai modèle de Buitanzorg (Java), a reconnu l'arbre qui le fournit pour l'*Alstonia costulata* (Miquel) ou le *Dyera costulata* de Hooker fils. Les indigènes appellent cet arbre *djelotong*, et le produit ou gutta qu'ils en extraient *getah djelotong*.

Comme tous les produits des latex d'*alstonias*, dont plusieurs servent aux indigènes pour falsifier la gutta véritable, ce produit n'a pas d'élasticité. Le *bornéo mort* est composé de 12-15 % de substance ayant à l'égard des solvants les propriétés du caoutchouc, de 36 à 40 % de résines solubles dans l'acétone et de 40 à 50 % d'eau.

L'*Almeidina* est une résine analogue, s'associant assez bien à la gutta, à la balata, utilisable comme le bornéo mort dans les compositions isolantes pour câbles électriques, etc. On l'extrait, dans le sud de l'Angola portugais, d'une euphorbe très répandue dans la région, que l'on a retrouvée au Congo et qui existe vraisemblablement ailleurs. Une euphorbe, dénommée Silaan au Sénégal et dans le Cayor, donne un produit qui ressemble fort à l'almeidina.

Gutta-Percha et Balata

La rareté de la Gutta — le produit type, de l'*isomandra ou dichopsis gutta*, est devenu presque introuvable dans le commerce — a provoqué plusieurs tentatives intéressantes d'extraction de la gutta des feuilles des végétaux producteurs.

La première en date, d'après la chronologie des brevets, est due à Dieudonné Rigole (2) qui emploie comme solvant le sulfure de carbone qu'on distille ensuite par entraînement à la vapeur d'eau.

Viennent ensuite : les procédés de Sérullas (3) qui extrait les feuilles, brindilles, etc., au toluène et précipite la gutta dissoute au moyen de l'acétone ; d'Arnaud et Houséal (4), d'Obach, par l'éther de pétrole et séparation de la gutta dissoute par le froid ; de Blanchard et Viviers (5) qui extraient d'abord à l'alcool les résines solubles dans le véhicule puis reprennent la gutta par le tétrachlorure de carbone ; de Siemens et Obach (6).

Chacun de ces procédés emploie des appareils spéciaux. Il est apparu sur le marché des produits obtenus suivant l'une ou l'autre de ces méthodes d'extraction. La *gutta verte*, ainsi nommée à cause de la couleur que lui communique la chlorophylle entraînée, ne paraît pas cependant être fabriquée présentement de manière suivie. Dans tous les cas nous n'en avons trouvé aucun échantillon à l'Exposition.

---

(1) Pierre qui, avant de fonder le jardin botanique de Libreville où il est mort, avait dirigé le jardin de Saïgon, signalait, dès 1889, les richesses des forêts de la région en plantes à caoutchouc.
(2) Br. français 219.643 du 24 février 1892. Voir brevets du *Monit. Scientifique*, 1893, p. 18.
(3) *Ibid*, 1893, pp. 80, 223, année 1895, p. 110 et 1896, p. 170.
(4) *Ibid.*, brevets de 1893, p. 285 et 1894, p. 126.
(5) *Ibid.*, 1895, p. 174.
(6) *Ibid.*, 1898, p. 155.

La gutta manufacturée figurait dans quelques vitrines des classes 26 et 99. Quelques échantillons de gutta brute étaient visibles dans la vitrine de Le François, Grellou et Cie, de Paris.

La consommation de la Gutta Percha est d'ailleurs peu importante en France et essentiellement variable avec les besoins temporaires de la télégraphie sous-marine.

A chaque fabrication d'un câble de quelque importance correspond une augmentation énorme de l'importation de Gutta Percha. Voici les chiffres des statistiques douanières qui montrent bien ces variations.

	Importation de :		Importation de :
1889.	150 tonnes	1894.	123 tonnes
1890.	350 »	1895.	160 »
1891.	315 »	1896.	650 »
1892.	200 »	1897.	715 »
1893.	100 »	1898.	150 »

Balata. — Ce produit a des propriétés différentes de celles de la Gutta-Percha et de celles du caoutchouc. C'est une sorte de résine souple, non collante, assez aisément fusible et reprenant après fusion la structure fibreuse caractéristique.

On l'a employée d'abord pour assembler des toiles pour semelles de chaussures, puis pour la fabrication des courroies de transmission (Dick).

Ce sont les Guyanes et le Vénézuela qui fournissent la totalité de la Balata consommée dans le monde. L'arbre d'où elle est tirée, le *mimusops balata* (sapotacée) donne, à l'état adulte, environ 3 litres 1/2 de lait [1] correspondant à 1 200-1 600 grammes de balata. Un ouvrier habile récolte jusqu'à 18 litres de lait dans sa journée. En attendant qu'on le traite, ce lait éprouve une sorte de fermentation spontanée. On le verse dans des auges en bois de 3 mètres de longueur sur 1 mètre de largeur et environ 10 centimètres de profondeur, dont les joints sont mastiqués à l'argile. L'emplacement de ces bacs est choisi de telle sorte que le soleil y donne depuis 8 heures environ du matin jusque vers 4 heures du soir. Par évaporation en partie et par agglomération des globules de latex qui surnagent, il se forme à la surface une sorte de peau de quelques millimètres d'épaisseur. Cette peau est recueillie après le coucher du soleil et étendue, la face mouillée en dessus, sur des cadres ou claies où elle achève de sécher à l'ombre. On la roule alors sur elle-même et c'est dans cet état qu'elle est vendue.

La balata est souvent falsifiée avec le latex de deux autres sapotacées communes dans ces contrées : ces additions se documentent par la couleur noirâtre du produit, tandis que la balata pure est brun clair ; toutefois une addition de jus de citron ou d'un acide rend à la balata falsifiée presque sa couleur naturelle.

On estime la production totale de la balata :

Pour 1889	175 tonnes		
1892	200 »		
1894	» »	dont 108	pour la Guyane Hollandaise
1896	260 »	» 209	»
1898	300 »	» 113	»

La diminution de production de la Guyane hollandaise est due non à l'épuisement de l'arbre, mais à des difficultés de main-d'œuvre.

L'arbre à balata existe aussi dans les Guyanes française et britannique, au Vénézuela, en particulier sur les bords de l'Orénoque, et à la Trinidad.

Caoutchouc manufacturé. — Des vitrines ou stands des fabricants de caoutchouc manufacturé, nous ne voyons rien à dire qui puisse interesser les lecteurs de ce journal. La description de piles de tuyaux à gaz, d'architectures en galoches et snow-boots, de colonnes de courroies enroulées sur elles-mêmes, de pyramides de clapets ou de boîtes d'accumulateurs, de trousses de sondes en ébonite, l'énumération des infinités d'articles qui se fabriquent avec le caoutchouc, depuis le gros pneumatique qui garnit des roues d'automobiles avec moteur de 30 chevaux jusqu'au mince ballon d'enfant, tout cela peut trouver place dans un traité spécial, non dans un compte-rendu d'Exposition qui a déjà pris plus d'espace que nous ne pensions lui en donner.

Nous nous sommes étendu, dans les pages qui précèdent, sur l'infinie variété des sources qui fournissent à l'industrie des caoutchoucs sa matière première ; ceci nous ramène à la question posée au début de cette étude : Est-il exact que la qualité des objets manufacturés en caoutchouc soit plutôt en déchéance qu'en progrès ?

L'affirmation, qu'on entend répéter un peu partout, dans les laboratoires, dans les cercles d'officiers ou de chasseurs, dans les milieux industriels, que les caoutchoucs d'aujourd'hui ne valent pas ceux d'autrefois, est, croyons nous, vraie, en général.

Mais à quoi est due cette baisse de qualité ? Est-ce, comme d'aucuns le disent, que le fabricant a de plus en plus chargé son caoutchouc de substances étrangères, de craie, de factices, de

(1) Dr Preuss. — Visite dans le Surinam (Guyane hollandaise). Voir *Tropenpflanzer*, 1899, p. 406. Nous empruntons à cet auteur les détails de récolte qui suivent.

régénérés ? Assurément la concurrence intensive, la nécessité de vendre bon marché, meilleur marché, encore meilleur marché, alors que la matière première hausse continuellement, ont contribué à diminuer la qualité de certains articles ; le tuyau à gaz, par exemple, le tuyau courant, que débitent les quincaillers ou gaziers, est vendu par le fabricant à 3-4 francs le kilogramme alors que le caoutchouc para revient, après épuration, à 13-14 francs, et le moindre caoutchouc d'Afrique à 8 ou 10 francs le kilogramme. Il est clair que, dans ces conditions, le tuyau ne peut plus se fabriquer comme au temps où il était vendu 12 et 14 francs, alors que le para valait 6 francs et les gommes d'Afrique 3 et 4 francs le kilogramme. La poupée de caoutchouc doit être essentiellement composée de craie et d'huile de lin pour pouvoir s'étaler, aux tarifs courants, dans les vitrines des bazars. Ceci est indéniable ; mais il est des articles pour lesquels la qualité passe avant le prix. « Cependant nous ne pouvons plus, disent bien des gens, même en y mettant le prix, nous procurer tels objets avec la qualité d'autrefois ; sur cinq que nous achèterons, quatre ne vaudront rien, un seulement nous fera un bon service ; c'est la proportion inverse que nous constations il y a vingt-cinq ou trente ans. »

Ceci est encore un fait dont nous demeurerons d'accord. Mais ici ce n'est plus le fabricant auquel il faut s'en prendre. Vous lui demandez du caoutchouc pur ; il vous le donne, préparé comme autrefois, avec plus de soins peut-être, dans les meilleures conditions, avec un matériel perfectionné, seulement,... ce n'est plus le même caoutchouc. Entendons-nous : c'est le *Para*, le *Colombie*, le *Mozambique*, le *Madagascar*, qui ont changé ; c'est la matière première qui *n'est plus la même* et qui, n'ayant plus l'homogénéité d'autrefois, rend la tâche du fabricant beaucoup plus difficile, et, finalement, mécontente l'acheteur.

Prenons l'exemple de la gomme type du Para, qu'on récoltait il y a quarante ans dans quelques régions bien délimitées : les îles du bas Amazone et le contesté franco-brésilien, puis dans les environs de Manaos (bords du Rio madeira, du Rio negro). A cette époque les indications : *Para du bas fleuve*, du *haut fleuve* correspondaient à des productions régulières, suivies, provenant d'une espèce, ou d'un mélange à peu près déterminé d'espèces végétales ; vers le haut fleuve et sur l'Orénoque, on exploitait surtout l'*hevea Guyanensis*, par exemple ; dans les îles, l'*hevea brasiliensis ou Sieberi*. Aujourd'hui ces désignations n'ont plus que la valeur d'une *expression géographique ;* dans bien des régions de l'Amazone (ce pays grand comme l'Europe moins la Russie), on exploite non seulement toutes les variétés d'heveas, mais on joint à leur latex celui de toutes plantes laticifères coexistant dans le pays, Castilloas, ficus, etc.

Cependant le fabricant, qui ne peut obtenir aucune garantie sérieuse d'origine, reçoit ce caoutchouc comme *para :* cela vient de l'Amazone, exporté par le même port, sous même pavillon. Le vin de Suresnes et le vin de Bordeaux, sont toujours vin de France. Seulement, pour le caoutchouc, point de dégustateur expert pour classer la marchandise selon sa réelle qualité et, ce qui pis est, point de méthode analytique différenciant un caoutchouc de qualité supérieure d'avec celui dont la qualité médiocre ne se révélera que quelques mois après, dans le produit fabriqué. Le chimiste se voit désarmé devant ce colloïde qui échappe à tous ses essais signalétiques de pureté. Par où saisir ce corps qui ne possède ni forme définie, ni point de fusion ou d'ébullition, ni caractéristiques de solubilité ?

L'analogie, les rapprochements avec les corps de séries chimiques voisines, conduisent à admettre pour les caoutchoucs des formes et modifications aussi nombreuses que celles des terpènes ou polyterpènes. Nous pouvons les envisager comme des mélanges, en proportions infiniment variées, de polyprènes différents, à divers degrés de polymérisation, contenant encore plus ou moins de produits d'oxydation, de résines ou d'autres impuretés.

C'est cette matière première complexe, dont il ne peut apprécier la valeur que très approximativement, par des essais tout à fait empiriques, que le fabricant de caoutchouc met en œuvre. Si le produit qu'il obtient ne se conserve pas, s'il ne fait pas un usage normal, est-ce bien à lui qu'il faut s'en prendre ? Peut-on le tenir pour responsable du défaut caché, dont la cause est peut-être le mélange frauduleux opéré, dans de lointaines forêts, par quelque indien de l'Amazone ou quelque nègre africain ?

On ne peut attendre de modifications à cet état de choses qu'au jour où le caoutchouc s'obtiendra par exploitations de cultures régulières. Nous avons dit qu'en divers points du globe des essais dans ce sens se poursuivent aujourd'hui sur d'assez grands espaces ; malgré les échecs du passé, on peut espérer que les tentatives actuelles aboutiront.

Quant à l'autre solution imaginable, la fabrication d'un caoutchouc de synthèse, rien ne permet de la prévoir prochaine ; mais, devant les progrès de la synthèse chimique d'une exposition à l'autre, de 1867 à 1878, de 1889 à 1900, on ne peut pas la tenir comme impossible.

Il est à souhaiter, dans tous les cas, que la matière première du fabricant de caoutchouc ne figure plus, à la prochaine Exposition, uniquement dans le pavillon des produits de la chasse, de la pêche et des cueillettes ; mais qu'on en présente aussi parmi les *produits agricoles*. Ce simple fait marquerait le progrès qualitatif que nous avons vainement cherché à l'Exposition de 1900.

A PROPOS D'UNE NOTE DE M. MOISSAN SUR LA REPRODUCTION ARTIFICIELLE DU DIAMANT (1)

Par **M. Georges Friedel**

Dans ses expériences sur la reproduction artificielle du diamant, M. Moissan a attribué à la pression un rôle capital dans la formation de ce minéral.

Une masse de fonte, fondue à une haute température, était refroidie brusquement par immersion dans l'eau. M. Moissan, se fondant sur la dilatation que subirait la fonte en se solidifiant, pense qu'il se produit dans l'intérieur du culot, après la solidification d'une première croûte externe, une pression considérable due à l'expansion du liquide au moment de sa solidification.

Il est à remarquer d'abord que si réellement la première croûte consolidée avait à s'opposer à une expansion du liquide interne, cette croûte, mince au début, ne résisterait pas. Elle se fendrait et laisserait échapper le liquide. Ce serait le cas, si l'on enfermait la fonte fondue dans un vase clos qu'elle remplirait complètement, en supposant exacte l'idée fondamentale de M. Moissan, savoir l'expansion de la fonte par solidification.

Mais il n'est pas démontré que la fonte se dilate réellement en se solidifiant. C'est là simplement une opinion courante, basée sur le fait que la fonte solide surnage sur la fonte liquide, et aussi sur la finesse des moulages que l'on obtient avec ce métal.

M. Deny a publié, en 1886 (2), une étude sur cette question. Il a montré que la finesse des moulages tient simplement à la fluidité du métal, qui ne fournit que des moulages grossiers s'il est coulé trop froid ; que les moules de sable ne subissent aucune poussée du fait de la solidification ; et il a attribué avec beaucoup de vraisemblance la surnage de la fonte, qui lui est commune avec le cuivre, le zinc, le plomb, l'acier, à un phénomène de capillarité, le métal liquide ne mouillant pas, en général, le métal solide. De plus, on doit au même auteur l'exécution de l'expérience dont il est question plus haut : une bombe creuse de 21 centimètres de diamètre extérieur et 14 centimètres de diamètre intérieur a été remplie de fonte liquide, puis l'orifice de la bombe a été bouché en projetant un jet d'eau froide sur la fonte qui le remplissait. Non seulement la bombe ne s'est pas fendue, mais le noyau de fonte avait subi un retrait et ne remplissait pas exactement le moule ainsi d'ailleurs que cela s'observe dans les moulages.

Ainsi, d'une part, il est difficile *a priori* d'admettre l'existence d'une pression notable dans les culots de fonte de M. Moissan ; et, d'autre part, la seule raison donnée pour affirmer l'existence d'une pression, savoir l'expansion de la fonte par solidification, ne paraît pas être conforme à la réalité.

Mais il y a plus encore : si même cette expansion existe, elle ne prouve nullement que l'intérieur du culot soit le siège d'une pression.

Admettons que la fonte se dilate réellement par solidification et ne considérons pour le moment que l'effet de cette expansion brusque, en faisant abstraction des dilatations ou contractions qui se produisent à des températures autres que le point de fusion. Supposons une masse de fonte liquide sans enveloppe, une goutte liquide, si l'on veut, et sphérique pour simplifier le langage. On la projette dans l'eau. Dès que la surface de cette sphère sera arrivée à la température de solidification du métal, elle se solidifiera et en même temps augmentera subitement de volume, laissant ainsi entre cette première enveloppe solide et le noyau liquide un vide qui sera comblé peu à peu par le métal à mesure que les courbes concentriques successives se solidifient. Si l'on suppose que le noyau liquide reste sphérique et concentrique à l'enveloppe solide, le vide existant à chaque instant aura, du fait de l'expansion, une largeur proportionnelle au rayon du noyau liquide restant. Il sera nul à la fin de la solidification. Ainsi, l'expansion brusque au moment de la solidification est incapable, dans le cas d'une masse de fonte libre, de causer la moindre pression. Il serait inexact de comparer le phénomène à la congélation de l'eau dans un vase fermé, car ici, la première enveloppe formée s'est en même temps dilatée exactement assez pour produire le vide nécessaire à l'expansion du reste de la masse.

S'il existe ici une pression dans le culot de fonte, elle ne peut provenir que du jeu des dilatations avant ou après la solidification, mais en aucune façon de l'expansion brusque qui, suivant l'opinion courante, se produirait au point de fusion.

---

(1) *Comptes Rendus*, 6 février 1893.
(2) Ed. Deny. — *Etudes sur la fonderie* 1886. Bernard et Cie, Paris.

Nous ne connaissons pas la dilatation de la fonte au voisinage du point de fusion, ni au-delà de ce point. Néanmoins il est rationnel d'admettre que, quels que soient les phénomènes qui se produisent vers le point de fusion, lorsque la température s'élève notablement au-dessus de ce point, la fonte se dilate comme les autres liquides, comme l'eau elle-même, et beaucoup plus rapidement que la fonte solide, prise à une certaine distance au-dessous du point de fusion.

Il n'est pas téméraire de penser que la contraction doit être beaucoup plus forte entre 3 000 et 1 200° qu'entre 1 200° et la température ordinaire.

Donc, à chaque instant, vers le début de la solidification, quand le centre de la sphère est encore très chaud, si l'on met de côté la dilatation possible au point de fusion (dont il n'y a pas à tenir compte même si elle existe), le noyau liquide très chaud aura, avant d'arriver à la température ordinaire, à se contracter plus que la partie déjà solidifiée. Donc ce n'est pas une pression qui existera dans les régions internes de la sphère, quand tout sera refroidi, mais bien une tension négative tendant à disjoindre les particules du métal, comme on sait qu'il en existe par exemple dans le centre des pièces d'acier trempées. Et ceci est indépendant des phénomènes locaux qui peuvent se produire au voisinage du point de fusion. Cela suppose simplement qu'en dehors de la zone étroite de ces phénomènes locaux, le coefficient de dilatation augmente avec la température et surtout en passant de l'état solide à l'état liquide.

Maintenant, si la masse de fonte est dans un récipient, partiellement entourée d'une enveloppe qui gêne l'expansion de la première croûte, à mesure que cette enveloppe sera plus fermée, on se rapprochera des conditions de l'expérience de M. Deny, et les phénomènes de contraction ou d'expansion au point de fusion pourront intervenir. Si la fonte se dilate en se solidifiant, la pression positive due à cette dilatation pourra finir par l'emporter sur la tension négative due à la différence existante entre la dilatation du liquide et celle du solide. Mais si, comme il y a tout lieu de le croire après les remarques de M. Deny, la fonte se comporte comme l'immense majorité des corps et se contracte en se solidifiant, la tension négative en sera encore augmentée dans le cas d'une enveloppe fermée. Nous nous croyons fondé à conclure de là que l'existence d'une pression dans les culots de fonte de M. Moissan, peu vraisemblable *a priori*, n'est nullement démontrée. Bien au contraire, il est extrêmement probable qu'il règne dans l'intérieur de ces culots un régime analogue à celui d'un barreau d'acier trempé, c'est-à-dire une tension négative dominante appuyée sur une compression tangentielle régnant dans une zone externe extrêmement mince.

L'existence d'une tension négative ou d'une pression pourrait sans doute être mise en évidence facilement, comme on l'a fait pour les aciers trempés, en faisant scier en travers un de ces culots de fonte. Les surfaces de sciage pourraient prendre une courbure convexe, ce qui serait conforme à l'opinion de M. Moissan, ou une courbure concave, ce qui confirmerait les vues exposées ci-dessus. On obtiendrait le même résultat par la mesure des densités moyennes successives des noyaux obtenus en faisant tourner un même culot à des diamètres décroissants : Si la densité décroit du culot primitif au dernier noyau interne, une pression positive maintenant au début les particules du métal plus rapprochées, et relevée peu à peu par l'enlèvement de la partie externe, sera mise en évidence. L'inverse aura lieu s'il existe une tension négative. Cette méthode a été appliquée aux aciers trempés par M. Howe (1). Il serait très intéressant de l'appliquer à l'étude du cas dont il vient d'être question.

Action de la chaleur et de la pression sur le carbone, par G. Majorana (*Atti dell' Acad. dei Lincei*, 1900, p. 224).

L'auteur a soumis pendant dix jours, à raison de 5 heures par jour, deux morceaux d'une tige de charbon (coke), à l'action d'un courant de 2 500 ampères élevant la température à plus de 2 000°, sous 11 000 atmosphères de pression. A la fin, les deux morceaux étaient collés ; le carbone était devenu graphitoïde, mais non diamant. Dans les conditions de cette expérience le charbon est passé par l'état pâteux.

---

(1) Howe. — *Metallurgy of Steel.*

LES APPAREILS A ACIDE NITRIQUE DE GUTTMANN-ROHRMANN ET DU Dr F. VALENTINER

ÉTUDE COMPARÉE

Par **M. Oscar Guttmann**

Ingénieur-chimiste à Londres

On sait qu'il y a à présent deux systèmes de fabrication d'acide nitrique qui occupent surtout l'attention : celui de Guttmann-Rohrmann et celui du docteur F. Valentiner (1). Les descriptions de l'appareil Valentiner et les résultats qu'on en a obtenus, ainsi que le rapport sur les expériences publiques qui ont eu lieu à Plagwitz, sous la direction de l'inventeur, n'ont évidemment pas été suffisamment étudiés.

Une comparaison minutieuse de ces deux appareils, basée sur des données bien établies, semble donc indiquée.

Pour ceux qui désireraient connaître les résultats, sans avoir à parcourir des chiffres et des descriptions détaillées, nous donnerons tout de suite un résumé des conclusions les plus importantes de ce travail.

1. La durée de l'opération est, dans des limites pratiques, la même pour les deux appareils. Elle ne peut être réduite que jusqu'à une certaine limite, sans porter préjudice au résultat.

2. On obtient un rendement presque théorique, tant avec un appareil qu'avec l'autre.

3. Avec l'appareil Valentiner, on obtient en cinq phases différentes des acides de 6 à 7 densités et teneurs d'acide hypoazotique différentes, et il faut les réduire à une densité unique par un appareil mélangeur spécial. Dans l'appareil Guttmann-Rohrmann, on obtient de suite une seule qualité d'acide avec une très faible quantité d'acide hypoazotique.

4. Si l'on mélange tout l'acide provenant de l'appareil Valentiner, celui-ci aura un poids spécifique très inférieur à celui de l'acide Guttmann-Rohrmann. A la fabrique du gouvernement français à Angoulême, quand on chargeait de l'acide sulfurique à 92 $^1/_2$ $^0/_0$ et du nitrate à 95 $^1/_2$ $^0/_0$, ayant ainsi 12,86 kg. d'eau pour 100 kilogrammes de nitrate, 77 $^1/_2$ $^0/_0$ seulement du rendement total d'acide marquaient 47° B. (87,15 $^0/_0$ $HAzO^3$), tandis que la moyenne du reste était de 30°,2 B. (42,10 $^0/_0$ $HAzO^3$). Par contre, avec des appareils Guttmann-Rohrmann, une grande usine du gouvernement se servant de nitrate à 96 $^0/_0$ et d'acides récupérés, donnant ainsi 10,70 kg. d'eau par 100 kilogrammes de nitrate, a obtenu comme moyenne d'une année tout son acide d'un poids spécifique de 48°,2 B. (96 $^1/_2$ $^0/_0$ $HAzO^3$). Il n'y a pas eu un kilogramme d'acide inférieur à cette densité.

5. Pour obtenir un rendement complet en acide de forte concentration dans l'appareil Valentiner, on recommande de mettre à part les acides de 48° B. et de distiller de nouveau les acides faibles avec l'addition d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique concentré. Même après cette redistillation, l'appareil Valentiner ne donne que 83 $^0/_0$ du total comme acide de 48°,1 B. (93,7 $^0/_0$ $HAzO^3$), le reste ne marquant que 32°,2 B. (39,16 $^0/_0$ $HAzO^3$).

6. Si l'on désire obtenir de l'acide faible, la comparaison n'est pas moins défavorable. A Plagwitz, on chargeait de l'acide sulfurique contenant 81,79 $^0/_0$ H^2SO^4 dans l'appareil Valentiner, et l'acide nitrique résultant ne contenait que 66,95 $^0/_0$ $HAzO^3$. Dans l'appareil Guttmann-Rohrmann, l'acide sulfurique de 79,36 $^0/_0$ H^2SO^4 seulement donne de l'acide nitrique à 69,80 $^0/_0$ $HAzO^3$.

Si donc on veut obtenir avec l'appareil Valentiner de l'acide nitrique de même densité que dans l'appareil Guttmann-Rohrmann, il faut employer de l'acide sulfurique de bien plus grande concentration.

7. Ainsi, on obtiendra toujours avec l'appareil Valentiner une grande quantité d'acides faibles, sans pouvoir compter sur une production exclusive d'acide de haute concentration, tandis qu'avec l'appareil Guttmann-Rohrmann on obtient, sans difficulté et toujours, l'acide le plus concentré qu'il soit possible d'obtenir.

8. La teneur d'acide hyponitrique dans l'acide final obtenu par l'appareil Valentiner est sensiblement double de celle de l'acide Guttmann-Rohrmann.

9. Dans l'appareil Guttmann-Rohrmann, on élimine l'eau, ce qui permet d'obtenir un acide plus fort ; dans l'appareil Valentiner, on produit de l'eau, et l'acide est dilué. Dans le premier, 73 $^0/_0$ de l'eau contenue dans le salpêtre et l'acide sulfurique ont été enlevés, tandis que, dans le

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, novembre 1899, p. 837.

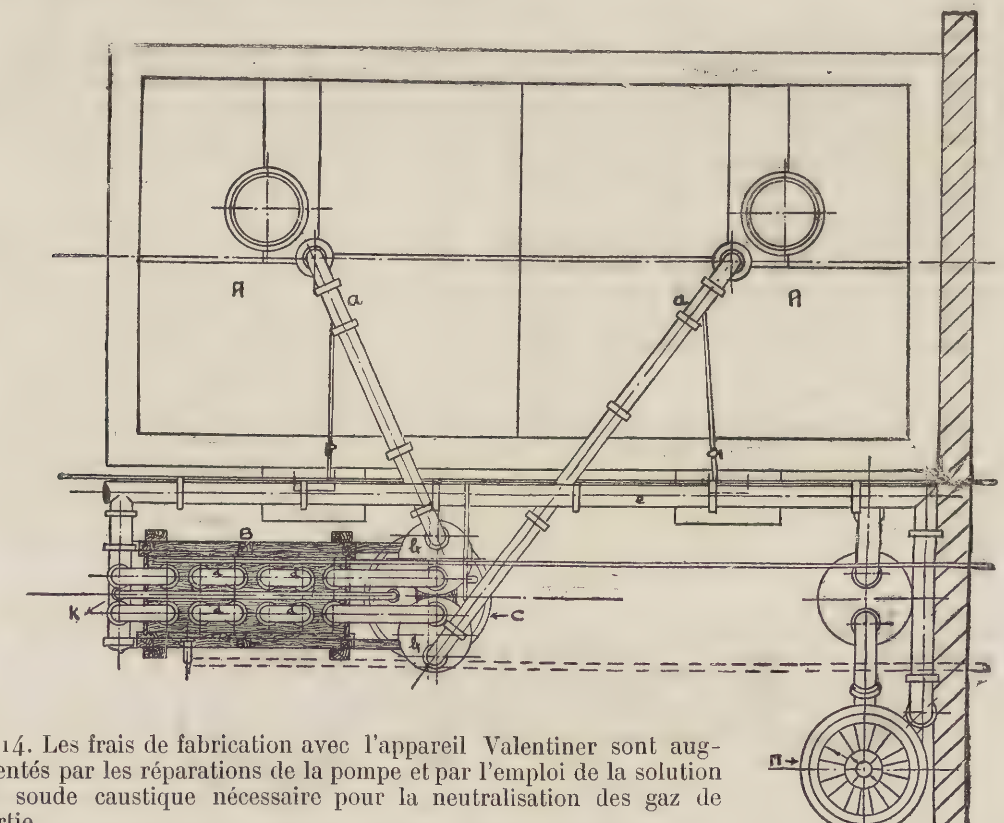
dernier, il y a au moins 89 % en plus d'eau produite par décomposition de l'acide nitrique. Ce fait est une preuve absolue de l'affirmation de M. Guttmann qu'une partie de l'eau, ainsi que le chlore, sont chassés à travers le système en dehors de l'appareil.

10. L'acide produit par l'appareil Guttmann-Rohrmann ne contient pas trace de chlore, celui de l'appareil Valentiner en contient toujours, parce qu'une petite quantité seulement peut s'échapper.

11. Afin de produire de l'acide nitrique plus concentré, l'appareil Guttmann-Rohrmann consomme 16,7 kg. de charbon par 100 kilogrammes de nitrate, contre 20 kilogrammes dans l'appareil Valentiner, sans la pompe à vide, et 33 kilogrammes avec elle.

12. Le nombre d'ouvriers pour une grande fabrique est sensiblement double avec l'appareil Valentiner qu'avec l'appareil Guttmann-Rohrmann.

13. Pour une production égale, il faut 2 fois 1/4 plus de surface bâtie avec l'appareil Valentiner qu'avec l'appareil Guttmann-Rohrmann.



14. Les frais de fabrication avec l'appareil Valentiner sont augmentés par les réparations de la pompe et par l'emploi de la solution de soude caustique nécessaire pour la neutralisation des gaz de sortie.

15. L'observation des règlements anglais relatifs à la teneur maximum en acide des gaz de sortie est très difficile avec l'appareil Valentiner, tandis qu'elle ne présente aucune difficulté avec l'appareil Guttmann-Rohrmann.

La conclusion finale se résume donc en ceci : *L'appareil Valentiner ne peut avoir aucun avantage sur celui de Guttmann-Rohrmann ; au contraire, il présente des défauts considérables, et, pour certaines caractéristiques du fonctionnement (durée, rendement, main-d'œuvre, etc.), l'écart peut varier de 30 à 100 % au bénéfice du second appareil.*

Nous allons donner une preuve détaillée de ces conclusions.

I. — Description de l'appareil Guttmann-Rohrmann. — En 1871, Oscar Guttmann et Louis Rohrmann prirent des brevets pour un appareil de condensation d'acide nitrique dont le principal avantage était que les gaz sortant de la cornue, réunis à un courant d'air chaud, passent à travers un jeu de tuyaux en grès et, à l'aide d'une caisse à eau, y sont refroidis et condensés. Les bouts inférieurs des tuyaux communiquent avec un tuyau dit tuyau à compartiments, qui ramène de suite tout l'acide condensé dans un réservoir collecteur, de sorte que les tuyaux sont toujours sans liquide, et leur surface refroidissante peut être utilisée entièrement.

La figure ci-dessus représente l'appareil Guttmann-Rohrmann pour deux cornues avec une charge de 600 à 800 kilogrammes de nitrate de soude dans chacune. *AA* sont les cornues, *B* la

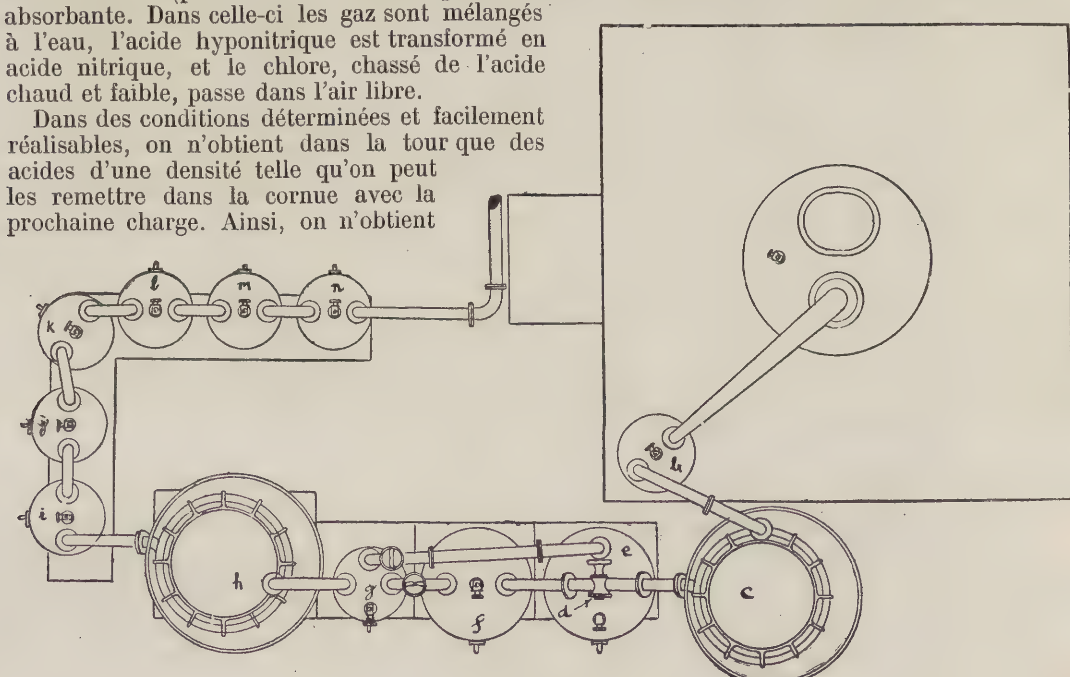
batterie de condensation, *C* le collecteur. L'air comprimé est chauffé par une spirale en fer dans le canal de fumée, et un petit jet est introduit par l'injecteur *a* ; l'air se mélange ainsi aux gaz nitreux sortant de la cornue. Par ce procédé l'acide hyponitrique qui s'est formé est transformé en acide nitrique. Les gaz passent d'abord dans une tourie *b*, qui est refroidie par l'air seulement, afin d'obtenir un refroidissement graduel ; de là, à travers 6 tuyaux en grès *c* placés dans une caisse à eau, chacun de 2 m. 50 de longueur et 100 millimètres de diamètre, qui communiquent alternativement en dessus par des doubles coudes *dd*, et en dessous avec le tuyau à compartiments.

L'acide sortant de la tourie *b* coule aussi dans le tuyau à compartiments; celui-ci se prolonge par une pièce à *T* munie de deux robinets, et ensuite par un coude qui conduit tout l'acide dans le collecteur *c*. Les gaz non condensés entrent par une pièce de raccordement et passent à travers une ligne de tuyaux *l* dans une tour absorbante *m*, qui sert pour 4 cornues.

Le collecteur *c* communique aussi avec le raccordement *k* par la ligne de tuyaux *n*, afin de supprimer toute pression et de permettre de souffler de l'air chaud dans le collecteur, si l'on veut fabriquer de l'acide blanc de 40° B.

La température dans la batterie de tuyaux est maintenue à une hauteur suffisante pour ne condenser que l'acide nitrique, et non l'eau, ni l'acide hyponitrique non transformé; celui-ci, avec le chlore (provenant de la décomposition du chlorure de sodium), est amené à la tour absorbante. Dans celle-ci les gaz sont mélangés à l'eau, l'acide hyponitrique est transformé en acide nitrique, et le chlore, chassé de l'acide chaud et faible, passe dans l'air libre.

Dans des conditions déterminées et facilement réalisables, on n'obtient dans la tour que des acides d'une densité telle qu'on peut les remettre dans la cornue avec la prochaine charge. Ainsi, on n'obtient qu'une seule qualité d'acide, et celui-ci aura la plus haute concentration possible, étant donné la densité de l'acide sulfurique employé. A l'exception des petites quantités qui se perdent par les joints, ou dans le bisulfate, et qui, même lorsqu'on force la distillation, ne dépassent pas 1 $^1/_2$ $^0/_0$, on obtient presque tout le rendement possible d'acide très concentré exempt de chlore et d'acide sulfurique.



II. — Description de l'appareil Valentiner. — L'appareil pour la distillation d'acide nitrique dans le vide a été breveté par le docteur F. Valentiner en 1891. Une description exacte coincidant avec les installations les plus récentes a été publiée par M. Bruley dans le « Mémorial des poudres et salpêtres » 1897-1898, vol. IX, p. 87, rendant compte d'une installation faite à la fabrique du Gouvernement à Angoulême et mise en marche par le Dr. Valentiner lui-même. Le plan ci-dessus est tiré du rapport de M. Bruley.

L'appareil consiste en une cornue et une batterie de condensation composée de serpentins refroidisseurs en grès et de touries, avec pots absorbants au bout, afin de rendre les gaz incapables d'endommager la pompe à vide. On affirme que, par le vide, l'acide nitrique ne se décompose pas, et qu'ainsi la teneur d'acide hyponitrique dans l'acide final est diminuée. On devrait charger 1 000 kilogrammes dans la cornue, mais on a trouvé à Angoulême qu'avec une telle charge il se forme trop de bisulfate; par conséquent on a réduit la charge à 800 kilogrammes.

Dans le dessin, *a* est la cornue, *b* une petite tourie pour retenir le bisulfate projeté, *c* le premier serpentin. Celui-ci peut être mis en communication par un robinet à trois voies *d*, soit avec la tourie *e*, soit avec la tourie *f*. Les deux touries communiquent par des coudes avec la petite tourie *g*, et celle-ci avec le serpentin *h*. Derrière ce serpentin, on place 6 petites touries. La première *i* reçoit l'acide du serpentin *h*.

Dans la troisième *k* on fait pénétrer un barbotteur en grès, afin de forcer les gaz à travers 400 millimètres d'eau, et un même barbotteur débouche dans la cinquième tourie *m* remplie d'une solution de chaux. Depuis peu de temps on charge les touries *k* et *m* avec une solution de soude caustique, parce qu'il paraît que l'eau et la solution de chaux n'étaient pas suffisantes. Les touries *j* et *l* empêchent l'acide de retourner au cas où la pompe serait arrêtée. La tourie *n* communique directement avec la pompe à vide. Toutes les touries ont des robinets pour admettre l'air et pour retirer l'acide.

A Angoulême, la pompe à vide est à double effet avec injection d'eau ; elle a un cylindre de 300 millimètres, une course de 400 millimètres, et fait 45 à 50 révolutions par minute. En théorie, il faut 4 chevaux pour la marche (en pratique, on emploie une machine à vapeur de 5 à 6 chevaux) avec un vide de 650 millimètres, et il paraît que cela suffit pour deux cornues. En effet, cette pompe maintient un vide entre 520 et 570 millimètres dans la cornue, et entre 600 et 650 millimètres près de la pompe.

La manipulation de l'appareil est un peu compliquée, parce que, pendant que l'acide coule dans la première tourie *e*, la seconde *f* doit être fermée, et *vice versa* ; si, d'autre part, on décharge une des touries, il faut ouvrir le robinet à air et, après cela, le robinet de décharge.

D'après un article publié par Mr. Konrad Francke dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* de 1899, p. 270 (1) on emploie un appareil mélangeur pour élever et mélanger l'acide par le vide existant, parce que, dans chaque tourie, l'acide a une densité différente et une teneur différente en acide hypoazotique.

III. — Durée de distillation. — Avec l'appareil Guttmann-Rohrmann, une charge peut être facilement finie en 10 heures ; mais, afin de ménager les appareils, on conseille de la finir en 11 heures.

Si l'on a à charger et décharger successivement un grand nombre de cornues, et qu'on ne veuille employer qu'un nombre restreint d'ouvriers et avoir assez de temps pour refroidir la cornue, il faut deux heures de plus.

En pratique, on préfère employer 16 heures pour une charge, par cornue. Cela donne assez de temps pour l'enlevage de l'acide, pour le concassage et le transport du bisulfate par les mêmes ouvriers.

Avec l'appareil Valentiner, on finit, à Angoulême, une charge d'acide fort en 11 heures, et en 13 heures en employant de vieux acides, sans compter le temps de déchargement. Dans des expériences publiques faites par le Dr. Valentiner à Leipzig-Plagwitz, le 3 juillet 1899 et les jours suivants (voir la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1899, p. 779), il fallut également 11 heures. Le temps nécessaire pour le transport des acides et du bisulfate est sans doute le même qu'avec l'appareil Guttmann-Rohrmann.

Il n'y a donc pas de différence entre les deux appareils en ce qui concerne le temps de distillation.

IV. — Comparaison des rendements. — *a*) *Appareil Guttmann-Rohrmann.* — Au lieu de rapporter des expériences isolées faites sous une surveillance spéciale, on donne ici les résultats de fabrication d'une grande usine gouvernementale, obtenus pendant une année entière de fabrication. Les calculs sont basés sur les matières premières sorties des magasins et les acides entrés dans les magasins, d'après les livres de l'usine. La fabrique produisit dans cette année presque un million de kilogrammes d'acide nitrique d'une densité moyenne de 1,502 (96,5 % $HAzO^3$) avec une moyenne de 1 % d'acide nitreux.

On employa pour 100 kilogrammes de nitrate à 96 % 91,598 kg. d'acide récupéré contenant en moyenne : 10 % $HAzO^3$; 80 % H^2SO^4 ; 10 % H^2O et 26,135 kg. d'acide sulfurique à 96 % parce qu'il n'y avait plus d'acide récupéré.

Le rendement était de 82,778 kg. d'acide nitrique à 48°,2 B (96,5 % $HAzO^3$), ou, si la teneur en $HAzO^2$ est prise comme base, à peu près 95,75 % $HAzO^3$.

On peut obtenir théoriquement avec 96 kilogrammes de nitrate de soude pur	71,15 kgr. $HAzO^3$
Il y avait dans l'acide récupéré	9,16 » »
Le rendement théorique aurait donc dû être	80,31 kgr. $HAzO^3$
Les 82,778 kilogrammes d'acide nitrique actuellement obtenus contenaient à 95,75 % $HAzO^3$	79,26 kgr. $HAzO^3$
La perte totale était donc de	1,05 kgr. $HAzO^3$

ou 1 1/4 %, dont 1/2 % est dû à l'acide nitreux.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1899, p. 837.

Donc 99 $^1/_4$ % du rendement théorique furent obtenus en acide à 95 $^3/_4$ % de monohydrate.

Une fabrique particulière, qui emploie du nitrate à 97 % et de l'acide sulfurique de 60°,6 B. (79,36 % H^2SO^4), obtient 102,56 kg. d'acide nitrique de 42°,7 B. (69,80 % $HAzO^3$) par 100 kg. de nitrate, et l'acide n'a qu'une trace d'acide hypoazotique. La perte est inférieure à 0,6 %.

b) Appareil Valentiner. — A Angoulême, on ne fabrique que de l'acide nitrique de 47° B. (87,15 % $HAzO^3$). La charge est de 800 kg de nitrate à 95 — 96 % et 1100 kg. d'acide sulfurique de 65°,6 B. (92 — 93 % H^2SO^4) ou 137,5 d'acide sulfurique par 100 kg de nitrate de soude.

Les résultats sont les suivants :

Tourie	Acide kgr.	Densité dg. B.	Acide hypoazotique %
e) (1er soutirage)	280	48,4	1,0
e) (2e soutirage)	85	41,2	0,5
f)	215	44,3	0,5
h)	5	48,5	6,0
i)	50	51,1	11,0
k)	75	41,4	0,5

Le rendement total était de 710 kg. d'acide nitrique à 44°,7 B contenant 547 kg. de monohydrate, au lieu des 566 kilogrammes théoriques, soit une perte de 3,35 %. Du rendement total de 710 kilogrammes 550 kilogrammes seulement, ou 77 $^1/_2$ %, marquaient 47°,2 B., le reste de 160 kilogrammes ou 22 $^1/_2$ % ne marquaient en moyenne que 30°,2 B. (42,3 % $HAzO^3$). La teneur en acide hypoazotique se calcule à 1,475 %, mais M. Bruley dit que 1 % n'a jamais été sensiblement dépassé. Dans les expériences publiques du 8 juillet 1896, à Plagwitz, on a obtenu les résultats suivants :

Charge 1 000 kilogrammes de nitrate à 96 %
» 1 350 » d'acide sulfurique à 62° B. (81,79 % H^2SO^4).

Résultat : 1061,5 kg. acide nitrique, moyenne 41°,8 B. (66,95 % $HAzO^3$), ou, sans l'acide dans les touries *i* et *k*, 931,5 kg. de 43°5 B. (72,47 % $HAzO^3$). Ceci comprend l'acide hypoazotique dont la teneur n'est pas donnée ; M. Francke dit seulement : « la pureté de l'acide fut généralement reconnue ». Il paraîtrait donc qu'il n'y aurait pas eu de perte, mais les résultats demandent quelque correction. Il faut déduire au moins $^1/_2$ % pour l'acide hypoazotique. La teneur d'acide n'a pas été déterminée directement, mais on l'a calculée sur le nombre de degrés Baumé, mesurés par un aréomètre, et l'on sait qu'une erreur d'un dixième de degré correspond à une différence de 1 %, au moins, avec l'acide de haute concentration.

Comme il ne paraît pas possible, avec l'appareil Valentiner, d'obtenir tout le rendement en acide de 48° B., l'inventeur conseille d'employer l'acide sulfurique de 62° B., de mettre à part l'acide nitrique de 48° B. (environ 30 % du total seulement), et de distiller de nouveau les acides faibles restant de 3 opérations, avec addition d'acide sulfurique de 66° B. Une telle expérience a été faite à Plagwitz. La charge de la cornue était de :

1 599,5 kilogrammes d'acide nitrique à. . . .	43°,2 B. (71,24 % $HAzO^3$)
1 350,0 » d'acide sulfurique à . . .	65°,6 B. (92,75 % H^2SO^4)
On obtenait 1 353,0 » d'acide nitrique à. . . .	46°,5 B. (84,85 % $HAzO^3$)
Et 83 % seulement marquaient.	48°,0 B. (93,70 % $HAzO^3$)
Le reste marquait.	32°,2 B. (39,16 % $HAzO^3$)

Ceci prouve que, même en redistillant et en employant de l'acide sulfurique neuf, on ne pouvait pas obtenir un rendemeut exclusif d'acide à une haute concentration.

Le tableau suivant montre l'ensemble des résultats.

	Charge					Rendement d'acide nitrique				Acide nitrique fort	
	Nitrate de soude		Acide sulfurique		Acide récupéré kilogrammes	Quantité kilogrammes	Densité Degrés B.	$HAzO^3$ %	Perte %	Proportion %	Densité Degrés B.
	kilogr.	$NaAzO^3$ %	kilogr.	H^2SO^4 %							
Appareil Guttmann-Rohrmann . . . I.	100	96	26,135	96,00	91,598	82,778	48,2	96,5	0,75	99,25	48,2
Appareil Guttmann-Rohrmann . . . II.	100	97	115,0	79,36	—	102,560	42,7	69,80	0,60	99,40	42,7
Appareil Valentiner, à Angoulême.	100	95-96	137,5	92-93	—	87,50	44,7	77,04	3,35	77,50	47,2
à Plagwitz	100	96	135,0	81,79	—	106,15	41,8	66,95	? 0,50	—	—
Redistillation d'acide nitrique à 43°,2 B . . .	—	—	84,40	92,75	100,0	84,59	46,5	84,85	—	83,00	48,1

V. — Teneur en acide hypoazotique. — Dans l'appareil Guttmann-Rohrmann (voir plus haut) on chargea les quantités d'eau suivantes :

Dans 100,000 kilogrammes	de nitrate	. . . .	0,500 kilogrammes
» 91,598 »	d'acide récupéré	. . . .	9,156 »
» 26,135 »	d'acide sulfurique	. . . .	1,045 »
	Eau totale	. . . .	10,701 kilogrammes
Dans les 82,778 »	d'acide nitrique restaient	. . . .	2,897 »

Par conséquent 7,804 kg d'eau furent évaporés.

On ne peut pas calculer facilement les résultats avec l'appareil Valentiner, parce qu'on ne sait pas combien d'eau a été mis dans les touries *k* et *m*, et que, par exemple à Angoulême, l'acide de la tourie *k* marquait 51°,1 B. avec 11 % d'acide hypoazotique. Mais, si l'on compare la meilleure des expériences de Plagwitz, et qu'on ne considère pas les touries *k* et *m* (ce qui est, en effet, trop avantageux, vu que l'eau de l'acide se condense surtout dans ces touries), on a le calcul suivant :

	Eau chargée
Dans 100 kilogrammes de nitrate.	2,50 kilogrammes
» 135 » d'acide sulfurique	11,05 »
Eau totale	13,55 kilogrammes
Il y avait dans les 93,15 kgr. d'acide, par 100 kilogrammes de nitrate (sans les touries à eau)	25,65 »

Par conséquent on produisit au moins 12,10 kg, ou 89 % de plus d'eau que ce qui avait été mis au commencement dans la cornue.

Ce fait important, qui est confirmé par le directeur d'une autre usine employant des appareils Valentiner, démontre que l'emploi d'un vide n'empêche pas apparemment la décomposition de l'acide nitrique et que, au contraire, il y a formation d'eau, qui doit être attribuée à une décomposition très importante dans l'appareil Valentiner.

On n'affirme pas positivement que l'appareil Guttmann-Rohrmann produit moins d'acide hypoazotique que celui de Valentiner, mais on admet de l'air dans celui-là, et cet air retransforme une grande partie de l'acide hypoazotique en acide nitrique : ce qui échappe à cette réaction est chassé en partie hors du système, lequel est maintenu chaud dans ce but, tandis qu'une petite partie seulement reste dans l'acide. Par contre, dans l'appareil Valentiner, l'acide hypoazotique reste à cet état et ne peut pas quitter le système ; il est même soigneusement absorbé dans les touries, afin d'empêcher qu'il n'attaque la pompe.

VI. — Teneur en chlore. — L'acide produit par l'appareil Guttmann-Rohrmann est exempt de chlore, et de sulfates, et après libération de l'acide hypoazotique, il est même utilisable dans les laboratoires chimiques. L'absence de chlore s'explique par ce fait que le courant d'air le chasse complètement hors de l'appareil, qui est toujours chaud. Le chlore ne peut pas s'échapper de l'appareil Valentiner, et doit être absorbé par l'acide fortement refroidi.

VII. — Consommation de charbon. — A Angoulême, on a dû employer entre 160 à 170 kilogrammes de charbon pour l'appareil Valentiner, et 200 kilogrammes pour la marche de la pompe ; on tiendra compte seulement de la moitié du dernier chiffre parce que, d'après l'inventeur, la pompe sert pour deux appareils. Cela donnerait donc 20 hilogrammes de charbon sans la pompe et 33 kilogrammes avec la pompe, pour 100 kilogrammes de nitrate.

A Plagwitz, on a employé 360 kilogrammes de lignite (probablement de Bohême) pour l'appareil seul. L'effet calorifique du lignite de Bohême est environ 4/7 de celui du bon charbon ; donc les 360 kilogrammes de lignite correspondent à 206 kilogrammes de charbon, soit 20,6 kg. par 100 kilogrammes de nitrate, sans le combustible pour la marche de la pompe.

La distillation d'une charge de 600 kilogrammes de nitrate dans l'appareil Guttmann Rohrmann consomme 100 kilogrammes de charbon, soit 16,7 kilogrammes par 100 kilogrammes de nitrate.

La consommation d'air comprimé est si petite, qu'il ne faut pas tenir compte du charbon nécessaire à le produire.

VIII. — Main d'œuvre. — Avec l'appareil Guttmann-Rohrmann, 3 ouvriers servent 8 cornues, et font tout le travail. Les cornues ne demandent, pendant la distillation, que du charbon de temps en temps. La condensation est automatique, et il n'y a qu'à regarder de temps en temps la couleur du gaz sortant. Les ouvriers ont donc le temps de retirer l'acide et le bisulfate.

Avec l'appareil Valentiner, deux ouvriers ont amplement à faire avec une cornue. M. Bruley dit à ce propos : « Il a été nécessaire, pendant les essais, d'avoir deux hommes à la conduite de l'appareil. C'est, en effet, un travail fort délicat, qui demande une surveillance de tous les instants et une grande habitude de l'appareil. Il y a de nombreuses précautions à prendre pour éviter les accidents, et il faut surveiller très minutieusement, d'une part la marche de la température, d'autre part les indications des manomètres. » Quoiqu'il soit comparativement plus facile de manier plusieurs appareils Valentiner qu'un seul, on peut supposer que, pour une même pro-

duction, il faudrait un nombre double d'ouvriers que pour l'appareil Guttmann-Rohrmann.

IX. — Espace requis. — Si l'on examine les plans ci-annexés, on verra qu'un appareil Valentiner, à Angoulême, demande 33,60 m², et deux appareils Guttmann-Rohrmann ensemble seulement 22,50 m² d'espace. Comme les chargements des appareils sont comme 8 : 6, il s'ensuit que l'appareil Valentiner demande 2 ¼ fois plus de bâtiments que celui de Guttmann-Rohrmann.

X. — Réparations. — Chaque appareil d'acide nitrique doit être manié avec soin, et les difficultés sont en proportion du nombre des joints. A l'appareil Guttmann-Rohrmann il y a 24 manchons ; à l'appareil Valentiner, presque 40, et ceux-ci demandent beaucoup d'attention, afin de maintenir un vide suffisant. Il n'est pas nécessaire de s'occuper des ruptures parce que les deux appareils sont faits avec le meilleur matériel, et s'ils sont manipulés par des gens d'expérience, on ne devrait presque jamais rien casser. D'autre part, la pompe de l'appareil Valentiner est très délicate, parce que, malgré l'interposition d'une solution de soude caustique, elle paraît demander des réparations fréquentes.

XI. — Echappement des gaz. — La tour, dans l'appareil Guttmann-Rohrmann, fonctionne si bien, qu'il n'y a aucune difficulté à se conformer aux règlements anglais concernant l'acidité des gaz d'échappement (9 grammes par mètre cube, au maximum).

Avec l'appareil Valentiner, aucun gaz ne doit traverser la pompe, parce qu'elle en souffrirait ; il n'est pas possible de les absorber complètement dans l'eau ou dans une solution de chaux. Les frais résultant de l'emploi de la solution de soude caustique sont considérables, et, au fur et à mesure que la neutralisation avance, la solution devient moins efficace. Il est donc probable qu'il ne sera pas toujours possible de garantir l'innocuité des gaz perdus, et l'on dit qu'en effet il paraît très difficile de se conformer aux règlements anglais.

L'appareil Valentiner ne peut donc avoir aucun avantage sur l'appareil Guttmann-Rohrmann ; au contraire, il présente des défauts considérables, et, pour certaines caractéristiques de fonctionnement (durée, rendement, main-d'œuvre) l'écart peut varier de 30 à 100 % au bénéfice du second appareil.

ÉTABLISSEMENT DU TITRE D'UNE SOLUTION D'HYPOSULFITE

Par **M. Perrin**

L'établissement d'une solution titrée d'hyposulfite en partant d'un poids déterminé d'iode pur est une opération fastidieuse et incommode. Il faut d'abord sublimer de l'iode à plusieurs reprises et admettre qu'il est tout à fait pur ; d'un autre côté, la pesée d'un corps aussi volatil est assez délicate.

Un moyen beaucoup plus pratique de titrage de l'hyposulfite consiste dans l'emploi d'une solution titrée d'acide sulfurique qui existe dans tout laboratoire, ou même d'une solution titrée d'acide quelconque.

On sait que la plupart des acides réagissent sur un mélange d'iodate et d'iodure de potassium suivant :

$$5KI + IO^3K + 3SO^4H^2 = 3SO^4K^2 + 3H^2O + I^6$$

D'où 49 de SO^4H^2 correspondent à 127 d'iode.

Mode opératoire. — Supposons que l'on veuille faire une solution d'hyposulfite N/20, on mettra dans un flacon de 250 centimètres cubes environ, bouché a l'émeri, à peu près 2 grammes d'iodure de potassium rigoureusement neutralisé, 50 centimètres cubes d'eau distillée et une pincée d'iodate de potassium pur ; puis on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution N/10 d'acide sulfurique bien exacte. Après quelques instants, on fait tomber goutte à goutte la solution d'hyposulfite à titrer jusqu'à ce que tout l'iode soit transformé, ce que l'on constate par la disparition de la teinte jaune, ou en s'aidant de l'empois d'amidon. Dans le cas ou l'on a employé 10 centim. cubes d'acide N/10, on doit verser 20 centim. cubes d'hyposulfite pour que celle-ci soit N/20.

La seule condition à remplir est de n'employer que de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite rigoureusement neutres, et la méthode semblerait inapplicable lorsque l'on a besoin, par exemple, d'une solution alcaline d'hyposulfite destinée à se conserver assez longtemps. Il suffit pour tourner la difficulté, après avoir déterminé sur la solution d'hyposulfite maintenue neutre la quantité de liquide à ajouter pour amener celle-ci au titre voulu, de n'ajouter que la différence du volume de la solution alcaline à employer à celui donné par le calcul.

Supposons, par exemple, qu'après un essai préliminaire, effectué sur la solution encore neutre d'hyposulfite, on ait calculé qu'il fallait ajouter 150 centimètres cubes pour que l'on ait une solution N/20 ; si, d'autre part, celle-ci doit renfermer, une fois ajustée, 20 centimètres cubes d'une solution alcaline, on ne met que 130 centimètre cube d'eau distillée et l'on calcule, au besoin, le nombre de centimètres cubes et de dixièmes de centimètre cube que l'on doit employer pour 10 centimètres cubes de SO^4H^2 N/10 en opérant sur la solution ainsi étendue. Si le chiffre ainsi déterminé est obtenu, il ne reste plus qu'à ajouter la solution alcaline.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1)

Les « *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* » ont introduit dernièrement dans le commerce deux nouvelles marques de couleurs Benzo : l'*Ecarlate-benzo solide GS* et le *Bleu-benzo solide BN*. Ces deux colorants constituent des produits homogènes qui complètent les autres marques des mêmes composés. L'*Ecarlate solide GS* se distingue de la marque 4BS bleuâtre par une nuance tirant sur le jaune ; il est destiné à la teinture du coton sur lequel il fournit avec 0,25 % de colorant une nuance claire et avec 4 % un écarlate très intense. Mais il se fixe aussi sur laine pour donner des nuances riches d'une bonne solidité au foulon et au soufrage. Quant au *Bleu solide BN* il possède, d'une manière générale, les caractères de la marque B et en particulier sa bonne solidité à la lumière ; la pureté de sa nuance et sa solubilité sont plus grandes que celles de cette marque : avec 3 % de colorant et en teignant en bain additionné de 20 % de sel de Glauber et de 2 % de soude, on obtient une nuance très foncée.

La « *Rhoduline-héliotrope B* est un colorant basique de nuance violette, très solide à la lumière ; elle se prête spécialement à la teinture du coton mordancé au tannin pour l'obtention des nuances « héliotrope », sur tissu blanchi.

Les nuances obtenues avec ce produit se distinguent par une grande solidité à la lumière et aux alcalis ainsi qu'aux acides et au lavage. La *Rhoduline-héliotrope B* donne aussi de jolis tons sur soie, mais son emploi principal se trouve dans l'impression.

Le « *Vert-Katigène 2 B* » se fixe sur coton en bain additionné de sel marin (ou de sel de Glauber),de soude et de sulfure de sodium. Sa nuance correspond à peu près à celle du vert benzo brillant ; un traitement subséquent au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre rend la nuance un peu plus bleue. Ce traitement n'est du reste pas nécessaire dans la règle, car les nuances obtenues directement sont solides à la lumière et au lavage. Le *Vert katigène 2 B* trouvera surtout de l'emploi dans la teinture du coton lorsqu'il s'agit d'obtenir des nuances solides. On teint en faisant bouillir pendant 1 heure le bain additionné, pour nuances foncées, de 10 % de colorant, 50 % de sel de Glauber, 5 % de soude et 5 % de sulfure de sodium.

Le « *Noir diazoïque solide BHX* » est un noir diazotable semblable dans ses propriétés aux marques 3 B et G mais d'une plus grande solidité à la lumière. Ce colorant fournit avec le développateur H un noir foncé, et avec le développateur A un joli noir bleuâtre. On teint en présence de 20 % de sel de Glauber et de 1 % de soude.

Les « Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer et C° » présentent sous le nom de « *Bleu pur d'alizarine B* » une nouvelle marque de matière colorante d'alizarine qui fournit sur laine une nuance claire et brillante comme l'*Alizarine saphirol SE*. Elle se fixe de la même manière en bain acide et peut être chromée après teinture comme le vert d'alizarine-cyanine. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière, elles le sont aussi envers les acides et les alcalis, la sueur et le soufrage. On teint en nuance directe dans un bain additionné de 10 % de sel de Glauber et de 5 % d'acide sulfurique. Le chromatage se fait avec 0,5 à 1 % de bichromate de potasse. Enfin on peut aussi employer le *Bleu pur d'alizarine B* sur laine chromée en présence de tartrate de potasse.

Le *Noir bleu d'alizarine B* des « Farbenfabriken vormals Fried. Bayer et C° », ayant été très bien accueilli et ayant trouvé un grand emploi dans la teinture solide de la laine à cause de sa solidité et de ses propriétés égalisantes, cette maison a entrepris la fabrication d'un produit analogue de nuance plus bleue qu'elle a introduit dans le commerce sous le nom de « *Noir bleu d'alizarine 3 B* (en pâte et en poudre). Cette marque solide à la lumière et au foulon ainsi qu'aux alcalis et aux acides, se combine aussi très bien avec les autres couleurs d'alizarine et couleurs au chrome. Fixée sur mordant de chrome ou chromée après teinture, elle donne un gris très solide sur laine, fil ou tissu.

On teint sur laine mordancée en présence de 2 % d'acide acétique ou bien l'on teint sur laine ordinaire en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 2 % d'acide acétique, puis on chrome avec 0,5 % de bichromate de potasse.

Les « *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* » ont complété la série de leurs « *couleurs dianiles directes* » par la création d'un certain nombre de marques nouvelles, parmi

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, p. 663.

lesquelles nous signalerons le *Jaune dianile 2 R ;* le *Jaune oxy-dianile O*, l'*Orangé dianile G*, les *Ponceaux dianile G et 2 R brevetés*, et les *Bordeaux dianile G et B.*

Le *Jaune dianile 2 R* se distingue du *Jaune dianile R* par une nuance un peu plus orangée et une meilleure solubilité ; il unit bien et fournit une nuance jaune d'or brillante douée d'une remarquable solidité au lavage et à la lumière ainsi qu'aux acides. Il a la propriété de teindre le coton en jaune d'or plus fortement que la laine ou la soie, en sorte qu'il présente un grand intérêt pour la teinture des tissus mi-laine et mi-soie. On teint les fibres végétales avec le *Jaune dianile 2 R* en bain additionné de sel marin ou de sulfate de soude, on peut aussi les teindre en bain alcalin, renfermant jusqu'à 2 $^0/_0$ de soude.

Le traitement consécutif des teintures avec du sulfate de cuivre ou du sulfate de cuivre et du bichromate de potasse augmente la solidité au lavage et à la lumière, mais la nuance devient un peu plus terne. Les teintures obtenues avec le « *Jaune dianile 2 R* » peuvent être diazotées et développées au *Solidogène A,* ce qui augmente la solidité à l'eau et à l'acide à l'ébullition. Les fabricants recommandent l'emploi du *Jaune dianile 2 R* soit seul, soit en mélange avec d'autres couleurs dianile pour la teinture des fibres végétales de toutes espèces en bourre, fils, cannettes et bobines ainsi que des pièces; ils le recommandent aussi pour la teinture des tissus mi-laine et mi-soie.

Le « *Jaune oxy-dianile O* » qui est très soluble, est employé de préférence en bain salin neutre, mais il supporte cependant une addition de soude et de savon au bain ; il unit bien et est recommandé comme *doreur* pour couleurs mode et mélanges.

Pour 100 kilogrammes de marchandises on teint le coton au bouillon pendant 1 heure avec 3 à 4 kilogrammes de colorant et 20 kilogrammes de sulfate de soude ou de sel marin dans une quantité d'eau égale à 20 ou 30 fois le poids de la marchandise ; on peut, pour les couleurs mélanges, ajouter sans inconvénient 1 à 2 kilogrammes de soude au bain.

Pour la mi-laine, on garnit le bain, pour les nuances claires, avec 20 à 30 kilogrammes de sulfate de soude et, pour les nuances foncées, avec 40 à 50 kilogrammes, on teint une 1/2 heure sans vapeur, puis on porte à un léger bouillon que l'on maintient pendant 20 à 30 minutes, on rince et on sèche.

Pour la mi-soie, on garnit le bain avec le colorant nécessaire et 2 grammes de savon, 0,2 gr. de soude et 5 grammes de sel marin par litre de bain, on teint à une température voisine de l'ébullition.

L' « *Orangé dianile G* » fournit une nuance orangé pur à reflet brillant et s'emploie seul ou en mélange avec d'autres couleurs dianile pour la teinture des fibres végétales de tous genres ainsi que pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

On teint le coton comme avec le *Jaune oxy-dianile O* et on peut rehausser la solidité à la lumière par un traitement consécutif au sulfate de cuivre, que l'on effectue comme de coutume après le rinçage dans un bain frais renfermant 3 à 4 kilogrammes de sulfate de cuivre et 1 à 2 $^0/_0$ d'acide acétique à 30 $^0/_0$, on manœuvre une 1/2 heure entre 60 à 100°.

En teignant directement selon le procédé connu avec les « *Ponceaux dianile G et 2 R brevetés* » et fixant ensuite au *solidogène A*, on obtient des rouges remarquablement solides à l'acide.

On garnit le bain de teinture aussi court que possible pour 100 kilogrammes de marchandise avec 2 kilogrammes de sel de soude, 25 kilogrammes de sel marin ou de sulfate de soude calciné et 3 kilogrammes de colorant, on abat au bouillon et on manœuvre pendant 3/4 d'heure à cette température. On lave ensuite légèrement et on manœuvre 1/2 heure dans un bain composé d'une quantité d'eau égale à 20 fois le poids de la marchandise, 1,5 à 2,5 kilog. d'acide chlorhydrique 20° Bé et 4 à 6 kilogrammes de *Solidogène A*. A mesure que la température de ce bain de développement se rapproche du point d'ébullition, la nuance écarlate apparaît plus vive et la couleur devient plus solide à l'acide. On peut souvent développer les *Ponceaux dianile* dans un bain froid ou tiède ; le développement terminé, on rince bien, en ayant soin d'ajouter à la dernière eau 1 kilogramme de sel de soude pour 100 litres d'eau. On peut aussi remplacer l'addition d'acide chlorhydrique au bain de solidogène par 3 à 5 kilogrammes d'alun ; dans ce cas les nuances ne sont pas aussi vives et le toucher est un peu plus rude, mais le rinçage devient inutile. Le *Ponceau dianile G* fournit un écarlate vif jaunâtre, la marque 2 R un rouge écarlate bleuâtre; employés simultanément par parties égales, ils fournissent une nuance se rapprochant de celle du rouge turc. Les fabricants recommandent les *Ponceaux dianile G et 2 R* développés au solidogène pour la teinture des matières végétales en bourre, en mèches, filés, cannettes, chaînes et pièces pour la production d'écarlates et rouges solides au frottement, à l'eau et à l'acide, pour lesquels on exige, en même temps que la nuance la plus vive, une solidité à l'acide supérieure à celle que l'on obtient à l'aide du *Rouge dianile 4 B* développé au *Solidogène*. En développant dans un bain chaud, au moyen du solidogène, les teintures obtenues de la manière connue en bain alcalin avec du *Rouge dianile 4 B*, on obtient, en effet, un rouge solide aux acides organiques concentrés et aux acides minéraux dilués, mais pas aussi résistant que les

Rouges obtenus avec les *Ponceaux dianile G et 2 R*. Le *Rouge dianile 4 B* développé au *Solidogène A* trouvera son application pratique là où l'on exige de la solidité au bouillon acide, mais non pas au débouillissage ordinaire, par exemple pour chaînes et trames teintes pour la fabrication de peluche.

Les *Bordeaux dianile G et B* sont destinées à produire des nuances bordeaux tant par teinture directe que par teinture développée au *Solidogène A*. Par teinture directe, on obtient des nuances d'une très bonne solidité au lavage et de solidité moyenne à la lumière, mais d'une résistance moindre aux acides. Les teintures développées au *Solidogène A* se distinguent par des nuances sensiblement plus pleines et plus vives et par une solidité plus grande aux acides et à la sueur. Les fabricants recommandent l'emploi des Bordeaux développés au solidogène, seuls ou en combinaison avec du *Rouge dianile 4 B*, du *Jaune dianile*, de l'*Orangé dianile G*, du *Brun dianile* et du *Noir dianile* pour la production de couleurs solides à l'acide acétique et à la sueur, sur tout genre de fibres végétales, spécialement sur marchandise mercerisée.

Les *Bordeaux dianile G et B* donnent sur mi-laine et mi-soie une nuance bleuâtre sur le coton; mais, par une addition de *Jaune oxy-dianile O* ou d'*Orangé dianile G*, on obtient des nuances identiques sur les diverses fibres.

Les diverses couleurs dianile dont nous venons de parler peuvent être rongées au rhodanate d'étain, puis traitées après au solidogène.

Une très belle carte d'échantillons nous montre l'emploi des *couleurs dianile* sur filé de coton. Elle renferme des teintures obtenues avec les couleurs dianile soit directement, soit avec des traitements consécutifs aux sels métalliques, des remontages avec des couleurs basiques et des combinaisons nombreuses qui montrent l'application très variée de ces produits. Cette carte ne renferme pas moins de 250 nuances avec les indications nécessaires pour leur reproduction.

Sous le nom de « *Rhodamine 4 G brevetée* » les Farbwerke Hœchst recommandent à leur clientèle un nouveau colorant basique du groupe des rhodamines.

Cette marque se distingue des rhodamines ordinaires par la pureté éclatante de sa nuance et une meilleure solidité au lavage. Pour la teinture du coton, on l'emploiera pour produire des tons roses purs et solides sur filés et sur pièce. On mordance le coton de la manière connue avec du tannin et un sel d'antimoine et on teint dans le bain garni avec de l'alun ou de l'acide acétique. On peut aussi avantageusement employer la *Rhodamine 4 G* brevetée comme remontage de couleurs directes.

Comme matière colorante destinée à la teinture de la laine, les *Farbwerke Höchst* présentent à leur clientèle un *Bleu cuivre B extra breveté* que l'on fixe sur laine en bain légèrement acide additionné de sulfate de cuivre. Il fournit des nuances bleu-foncé très nourries à reflet brillant et il est recommandé pour la teinture sur pièce dans le but de produire des bleus foncés bon marché sur étoffes de confection de qualité moyenne et inférieure pour hommes.

Pour 100 kilogrammes de marchandise, on teint, par exemple, avec 2 kilogrammes de colorant dans un bain renfermant 20 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé; on fait bouillir 20 minutes, puis on ajoute 1,500 kg d'acide acétique, on répète cette opération une seconde fois, puis on ajoute 2 kilogrammes de sulfate de cuivre et on fait bouillir 1/2 heure.

Pour une nuance très foncée on emploiera 3 kilogrammes de colorant et on teindra en bain additionné de 20 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé et de 2 kilogrammes d'acide sulfurique, on fera bouillir 1 heure, on ajoutera 3 kilogrammes de sulfate de cuivre et on fera bouillir 1/2 heure. Les teintures obtenues avec le *Bleu cuivre B extra* sont solides au frottement, à la lumière, aux alcalis ; elles supportent un foulon énergique et un fort lavage et ne dégorgent que faiblement sur le coton par un foulon fortement alcalin. La solidité à l'acide est satisfaisante, cependant l'acide chlorhydrique concentré produit un virement au rouge violet, les acides plus faibles sont sans action ; le *Bleu cuivre B extra* ne supporte pas le soufrage.

Les *Farbwerke Höchst* ont encore présenté à leur clientèle, il y a quelques temps déjà, un perfectionnement de leur procédé breveté pour la teinture en un seul bain de couleurs mode sur mi-laine, à l'aide des couleurs « Janus ».

Le procédé perfectionné est le suivant :

On garnit le bain de teinture, pour 100 kilogrammes de mi-laine, avec 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé, 2 kilogrammes de fluorure de chrome, la quantité nécessaire de colorant et une quantité d'eau égale à 30 fois le poids de la marchandise. Pour nuancer en bleu on emploie le *Bleu Janus G*, pour nuancer en rouge, le *Rouge Janus B* et comme dorure le *Jaune Janus G*. La laine devient moins rougeâtre que le coton à cause de sa couleur naturelle, il est donc nécessaire de corriger sa nuance au moyen de la *Rhodamine*. On abat à une température moyenne, on porte presque à l'ébullition, puis on teint à l'échantillon. Pour les nuances mode plus corsées on réduit l'addition d'acide chlorhydrique à 3-4 kilogrammes dans le but de mieux épuiser les bains. Le fluorure de chrome a pour but d'obvier à la décomposition du Bleu *Janus G* qui se produirait très facilement dans le bain de teinture. En opérant de cette manière, le coton se teint presque toujours un peu plus fortement que la laine, ce qui est du reste un avantage

pour la teinture des mi laine, attendu que le coton prend une nuance un peu plus claire à la presse. Si la nuance du coton concorde avec l'échantillon et si celle de la laine est trop claire, on ajoute au bain 2 à 5 kilogrammes de sulfate de soude et on manœuvre encore un certain temps au bouillon jusqu'à ce que la laine corresponde à l'échantillon.

Les fabricants recommandent le même procédé, avec 5 % d'acide chlorhydrique, pour la teinture de nuances claires, tendres, telles que bleu ciel, rose crème, jaune pâle, vert nil. Dans ce cas on n'emploie pas de fluorure de chrome afin d'obtenir des nuances plus pures et on teint en bleu ciel par la combinaison de *Bleu Victoria B* et *Bleu Janus G*, en rose avec le *Rouge Janus B* et la *Rhodamine*, en crème jaune pâle avec l'*Auramine* et le *Jaune Janus G*, et en vert avec le *Vert Janus B* et le *Vert brillant cristallisé extra*

Les marchandises destinées à subir après teinture un apprêt énergique avec un décatissage exigent après rinçage et essorage un passage au foulon dans une solution de 2 % de chlorate de soude. Ce traitement rend les couleurs résistantes au décatissage et augmente leur solidité au repassage.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a complété ses couleurs « *Cyanol* » par l'adjonction aux Verts de la marque *Vert Cyanol* 6 *G* qui ressemble au *Vert Cyanol B*, tout en étant d'une nuance plus verdâtre et plus vive ; ce colorant unit très bien et fournit des nuances solides à la lumière, à la transpiration et au soufre ; avec 1 1/2 % on obtient sur laine une fort jolie nuance verte.

Un carnet d'échantillons nous montre tout le parti que l'on peut tirer, dans la teinture de la soie, du *Cyanol extra* et du *Cyanol FF* dans leurs mélanges avec d autres colorants tels que le *Rouge Azoïque A*, le *Jaune indien*, la *Crocéine*, la *Thioflavine*, la *Lanafuchsine*, etc., etc.

Parmi les nouvelles couleurs « Diamine » de la *Manufacture Lyonnaise*, nous signalerons le *Noir foulon diamine B concentré*, qui, ajouté au bain de foulage des tissus mi-laine, teint presque exclusivement le coton, tandis que la laine reste presque incolore et peut être remontée ensuite en toutes nuances sur bain acide.

On ajoute au bain de foulage 1 1/2 % de colorant du poids du tissu, mais au moins 7 à 8 grammes par litre de bain. Environ 1/4 d'heure avant la fin de l'opération du foulage, on ajoute encore 10 grammes de sulfate de soude cristallisé par litre de bain et on termine le foulage. On rince, puis on teint la laine en bain acide ; il a été reconnu pratique d'ajouter dès le début tout l'acide nécessaire (10 à 15 % de bisulfate de soude) d'entrer le tissu dans le bain chaud et de ne pas faire bouillir trop énergiquement.

Le *Vert noir diamine N* est un nouveau vert diamine qui est moins vif que la marque B, donne des teintes très corsées et se recommande particulièrement pour les nuances foncées dans la teinture du coton ; on le fixe en bain additionné de 10 % de sulfate de soude calciné pour nuances claires et de 20 % pour nuances foncées. Sur mi-laine et mi-soie, le *Vert diamine N* a l'avantage de couvrir très uniformément les différentes fibres.

Un petit carnet d'échantillons nous montre les enlevages sur coton en flottes avec les couleurs « *diamine* ».

Signalons encore le *Brun oxy-diamine G* qui est destiné en premier lieu à la teinture directe ; les nuances ainsi obtenues se distinguent par leur intensité et la vivacité de leur reflet. Ce nouveau produit résiste très bien au fer chaud, ce qui le rend intéressant pour la teinture en pièces. Copulé avec le *Nitrazol C* il donne un brun rougeâtre corsé, solide au lavage. Il convient également pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.

On teint le coton en nuance claire, en bain additionné de 1 % de carbonate de soude et 10 % de sulfate de soude calciné, et en nuance foncée en doublant ces quantités.

Sur satin, soie et coton, on teint en bain additionné de 2 grammes de savon, 3 grammes de phosphate de soude et 20 grammes de sel marin par litre, et sur mi-laine en bain additionné de 40 grammes de sulfate de soude cristallisé par litre.

Dans la série des *Couleurs Anthracène acides*, la *Manufacture Lyonnaise* présente comme produit nouveau le *Brun anthracène acide V* qui s'emploie de la même manière que les autres marques et présente une résistance remarquable au foulon, à la lumière et au carbonisage.

Pour teindre avec ce colorant on garnit le bain avec 10 % de sulfate de soude cristallisé et 1 à 2 % d'acide acétique ; on entre à tiède et on chauffe lentement au bouillon. Après 1 heure de bouillon, on ajoute 4 à 5 % d'acide acétique ; lorsque les bains sont épuisés on ajoute, suivant l'intensité de la nuance produite, 0,5 à 2 % de bichromate de potasse et on fait encore bouillir pendant 1/2 heure à 3/4 d'heure. Si l'eau est très calcaire les fabricants recommandent d'ajouter au bain de teinture 1/4 à 1/2 kilogramme d'oxalate d'ammoniaque par 1 000 litres et de supprimer le sulfate de soude.

Une petite carte d'échantillons nous montre l'emploi des *couleurs anthracène acides* et *noir anthracène au chrome* pour tissus genre « peau de daim ».

Les nuances se distinguent, au dire des fabricants, par une solidité remarquable et sont

particulièrement intéressantes par le fait qu'elles sont toutes, sans exception, obtenues par le procédé de teinture en un seul bain.

L'*Irisamine* G est un nouveau colorant basique fournissant sur soie et coton un fort joli rose; elle se rapproche, au point de vue de ses propriétés tinctoriales, des rhodamines dont elle se distingue par une nuance sensiblement plus vive et plus bleuâtre.

Sur coton mordancé au tannin et à l'émétique elle fournit des rouges bleuâtres très vifs d'une beauté et d'une solidité telles qu'on ne pouvait pas les obtenir jusqu'ici. Elle peut s'employer aussi pour remonter les nuances faites avec les couleurs diamine ainsi que dans l'impression du coton et convient à la teinture du satin (soie-coton) et de la soie.

Parmi les nouvelles « *couleurs immédiates* » de la Manufacture Lyonnaise, nous signalerons le « *Brun immédiat B* » qui se distingue comme les *Noirs* et le *Bleu immédiats* par une grande solidité. Les teintes directes possèdent une excellente solidité et ont peut en modifier la nuance soit par copulation avec le *Nitrazol C*, soit par un traitement avec le bichromate de potasse et le sulfate de cuivre.

La Manufacture Lyonnaise donne sur la teinture en « *Noir immédiat* » sur tissus (en remplacement du noir d'aniline par oxydation) les renseignements suivants : Pour la teinture du Noir Immédiat sur pièces le jigger muni de rouleaux presseurs a donné d'excellents résultats. Pendant la teinture, le rouleau presseur est au repos au-dessus du jigger et la teinture se fait exactement comme d'habitude : au dernier passage seulement on descend le rouleau presseur et le tissu, en passant dessous, entre directement, sans s'enrouler, dans le bain de rinçage. Pour la première passe on garnit le bain de teinture avec

Noir immédiat FF extra	30 à 50 grammes	par litre d'eau
Sulfure de sodium	10 » 15 »	
Dextrine	12 »	
Sel marin	10 » 15 »	

On donne 6 à 8 passages au bouillon, puis on fait passer entre les rouleaux presseurs et on entre directement dans un second jigger contenant de l'eau froide pour le rinçage. Ensuite on lave de la façon habituelle et on traite aux sels métalliques s'il y a lieu. En continuant à teindre dans le même bain on ajoute pour chaque passe suivante :

Colorant.	8 à 11	parties
Sulfure de sodium	3 » 4	
Dextrine.	2	
Sel marin	1 » 2	

pour 100 parties en poids de tissu.

Après teinture on peut traiter en sels métalliques, ce qui modifie avantageusement le ton du noir. Avec le bichromate de potasse on obtient des noirs plus bleutés, avec l'alun de chrome, par contre, des tons plus noir-noir. On emploie soit 3 % d'alun de chrome et 3 % d'acide acétique du poids du tissu, soit 1 à 2 % de bichromate de potasse, 1 à 2 % de sulfate de cuivre, 3 % d'acide acétique.

Le traitement aux sels métalliques se fait au jigger ou au foulard à une température de 75 à 80°; dans la plupart des cas 1 ou 2 passages suffisent. On peut aussi, au lieu de faire ce traitement, ajouter avec le même succès les sels métalliques dès l'apprêt. Sur tissus mercerisés aussi bien que sur tissus ordinaires on obtient un beau noir nourri qui ne le cède en rien pour beauté et intensité de nuance au noir d'aniline par oxydation tout en lui étant supérieur comme solidité. Le petit prospectus dont nous venons de résumer la teneur est illustré par un croquis du jigger muni du rouleau presseur en fonte nécessaire pour cette teinture.

Un beau carnet d'échantillons nous fait voir l''intérêt que peuvent présenter les *couleurs immédiates pour la teinture du velours*. Dans ce genre de teinture elles servent à la teinture directe en gris et nuances mode et surtout comme fonds pour les nuances les plus variées. Les teinturiers trouveront dans ce magnifique carnet toutes les indications nécessaires pour obtenir les nuances exposées.

Un autre carnet très intéressant nous montre comment se comporte à la teinture une nouvelle soie artificielle fabriquée avec de la cellulose et qui se trouve sur le marché en Allemagne sous la désignation de « Glanzstoff » (fil brillant). La soie artificielle fabriquée avec la cellulose offre le grand avantage de pouvoir se teindre en bain bouillant et d'avoir une excellente affinité pour les couleurs « diamine ». On peut ainsi produire d'une façon simple les teintes les plus combinées, les plus délicates ; pour l'application des colorants basiques il faut mordancer cette soie au tannin et à l'émétique comme le coton.

Enfin nous signalerons encore aux teinturiers le carnet d'échantillons de la *Manufacture Lyonnaise* montrant l'application de *couleurs diamine* sur le coton en pelottes ainsi qu'un fort joli volume publié aussi par cette maison et intitulé : « Les couleurs Diamine dans la teinture des tissus mi-laine ». Ces publications, qui font honneur à la maison qui les édite, sont fort instructives et doivent grandement faciliter la tâche du teinturier.

Parmi les nouveautés présentées dernièrement par la maison *Kalle et Cie*, à *Biebrich-sur-Rhin* nous signalerons les *Noir au chrome brevetés DG et DGG*, un *Bleu pour laine* ainsi que des *Bruns Naphtylamine R 2 B et 6 B*.

Les *Noirs au chrome* sont des colorants solides au foulon qui peuvent être employés sur écheveau, pièce, peigné en rubans, bourre et feutre.

On teint en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide sulfurique en chauffant une heure au bouillon ; la laine est ainsi teinte en brun foncé violacé ; mais, par un traitement ultérieur avec 1 à 1 1/2 % de bichromate et chauffant 30 minutes au bouillon on obtient un beau noir.

Le *Bleu pour laine* est surtout recommandé pour la teinture de la laine en écheveaux et en bourre, mais il peut aussi être employé pour la teinture en pièces, vu sa grande résistance à la lumière et sa propriété de ne pas tirer sur les lisières ou sur les fils d'effet de coton. Les nuances obtenues avec addition de sulfate de soude et d'acide résistent bien à l'eau, au savon et à la chaux ; elles supportent un léger foulonnage, et sont très solides à la lumière.

On teint en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide acétique ou sulfurique, on commence à 46° environ, puis on porte lentement à l'ébullition ; la nuance n'est guère altérée par le chromatage en sorte que le bleu pour laine peut être combiné avec les autres produits qui exigent un traitement au chrome. Le bleu pour laine peut aussi être appliqué à la teinture de la mi-laine, de la soie et de la mi-soie.

La maison *Kalle et Cie* a aussi introduit récemment dans le commerce deux nouvelles marques de couleurs directes pour le coton : les *Bruns Naphtylamine R 2 B* et 6 *B* ; la première donne un brun jaunâtre, la seconde une nuance plus bleuâtre. On teint le coton dans un bain renfermant 10 à 20 % de sel de cuisine ou de sulfate de soude en entrant à 40°, puis portant à l'ébullition.

Pour les tissus mixtes (soie et coton) dans le cas où la soie doit rester aussi blanche que possible, il faut teindre en bain additionné de savon et d'une petite quantité de soude ; si, au contraire, on veut teindre la soie en nuance aussi intense que le coton, on prépare le bain avec du savon de dégommage (environ 1/10 du bain de teinture), 25 % de sulfate de soude et 5 % d'acide acétique, on entre à tiède puis on porte à 90° et on continue la teinture à cette température.

Les nuances obtenues résistent d'une manière satisfaisante à l'eau, à la soude, aux acides et à la lumière ; elles deviennent solides au savonnage par le procédé du diazotage et du développement.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Benzo Bordeaux nitrol G	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Co	Poudre brun-rouge	Rouge jaunâtre	Violet, puis précipite	Précipite	Rougit	Noir verdâtre
Benzo écarlate solide 4BS	»	Poudre rouge-brun	Rouge jaune	Rougit très légèrement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Violet-rouge
Benzo écarlate solide GS	»	»	»	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	»
Benzo bleu solide BN	»	Poudre brune	Violet rouge, dépose	Précipite	Violet bleu, précipite	Violet bleu	Bleu gris
Héliotrope Rhoduline B	»	»	Violet rouge	Bleuit	Bleuit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Vert jaune
Vert à l'acide nouveau 3BX	»	Poudre verte	Verte	Décolore	Décolore	Pas de changement, puis décolore	Jaune brun
Vert à l'acide nouveau GX	»	»	»	»	»	»	»
Brun Diamine R	»	Poudre brune	Brun jaune	Brunit, puis précipite	Brunit, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brun (mélange)

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Noir Diazoïque solide BHX	Farbenfabriken vormals Friedr Bayer et Cº	Poudre noire	Brune, dépose	Jaunit, dépose	Pas de changement, dépose	Pas de changement, dépose	Vert bleu
Noir bleu d'alizarine 3B	»	»	Violette	Pas de changement, puis précipite	Bleuit, puis précfpite	Bleuit	Brun
Bleu ciel d'alizarine B	»	Poudre bleue	Bleue	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu gris
Vert Cyanol 6G	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre violet-bleu	Verte	Jaune	Bleu	Bleu	Jaune brun
Vert noir N	»	Poudre noire	Vert bleu-gris	Violette	Rougit	Rougit légèrement	Violet
Noir foulon B	»	Poudre brun-noir	Violet brun	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement	Bleu gris
Brun oxydiamine G	»	Poudre brune	Jaune brun	Fonce, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Brun violet
Brun immédiat B	»	Poudre noir-brun	Jaune brun	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Brun
Irisamine G extra	»	Poudre rouge-brun	Rouge rose	Jaunit	Trouble et bleuit légèrement, puis précipite	Pas de changement	Jaune
Brun Anthracène acide V	»	Poudre noir-brun	Brun	Précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Vert

TEINTURE DE LA LAINE EN NOIR AU MOYEN DU NITROSULFURE DE FER

Par **M. Maurice Prud'homme**

Les nitrosulfures de fer, découverts et étudiés par Z. Roussin en 1860, s'obtiennent en ajoutant peu à peu 350 grammes de sulfate ferreux, dissous dans 2 litres d'eau, à une solution de 210 grammes d'azotite de potasse et de 150 grammes de sulfure de sodium dans 2 litres d'eau.

Après quelques minutes d'ébullition, on filtre la liqueur, qui, par refroidissement, laisse au bout d'un certain temps déposer des cristaux noirs, dont la composition correspondrait à la formule $Fe^3S^5K^2(AzO)^4$.

Ces composés complexes ont été l'objet de nouvelles recherches, et nous citerons en particulier celles de O. Pawell. Il recommande, pour préparer les nitrosulfures, d'ajouter 40 grammes de sulfure de sodium dissous dans 300 grammes d'eau, à une solution bouillante de 40 grammes d'azotite de potassium dans 600 grammes d'eau. Dans ce mélange, on verse en remuant bien une solution de 70 grammes de sulfate ferreux dans 300 grammes d'eau. La formule des cristaux noirs ainsi obtenus, convenablement purifiés, serait $Fe^7S^5K^2(AzO)^{12}$.

La solution de nitrosulfure de fer, préparée par l'une ou l'autre de ces méthodes, jouit de la propriété singulière et curieuse de teindre la laine non mordancée, sur bain neutre, *en un noir à reflet brunâtre*. Si la laine est mordancée au préalable en fer ou mieux en cuivre, le ton du noir est sensiblement moins brun.

En remplaçant dans les recettes précédentes le nitrite de potasse par du nitrite de soude, et en partant de la même quantité de sulfate de fer, elles deviennent :

	Roussin	Pawel
SO^4Fe	14	14
Na^2S	6	8
AzO^2Na	6,8	6,5

Les conditions les plus favorables pour la préparation d'un nitrosulfure de fer destiné à la teinture de la laine m'ont paru être les suivantes :

Les 14 grammes de sulfate de fer sont dissous dans 150 grammes d'eau bouillante, et l'on verse la solution, en remuant bien, dans le mélange de nitrite et de sulfure de sodium, dissous dans 200 grammes d'eau et maintenu à l'ébullition quelques minutes. On filtre et lave sur filtre à l'eau chaude, de manière que l'ensemble des liqueurs fasse un demi-litre.

La liqueur filtrée sert, étendue d'eau, à monter le bain de teinture auquel on n'ajoute aucun ingrédient. La portion provenant de 14 grammes de sulfate de fer suffit pour la teinture de 25 grammes de laine.

La laine prend d'abord une coloration brun jaunâtre, qui est celle de la solution étendue de nitrosulfure, et n'arrive au noir qu'après une durée de 3/4 à 1 heure, à 90°-95°. A ce moment la concentration sur la fibre doit correspondre sensiblement à celle des cristaux noirs ou à leur densité.

Le bain s'épuise parfaitement. Ayant constaté dans la liqueur tout-à-fait claire la présence de nitrite de soude, j'ai été conduit à diminuer la quantité de ce corps dans la recette de O. Pawel, qui donne de meilleurs résultats que celle de Z. Roussin. Finalement, j'ai adopté les proportions suivantes :

SO^4Fe	14 grammes
Na^2S	8 »
AzO^2Na	5 »

Le noir ainsi obtenu présente malheureusement, comme nous l'avons déjà dit, un reflet brun très prononcé.

Pour remédier à ce défaut, j'ai fait la teinture en nitrosulfure sur laine teinte au préalable en campêche, en indigo, en bleu, vert ou violet d'aniline (couleurs basiques ou acides), ou avec des indulines bleues.

On arrive ainsi à des noirs de nuance très convenable.

Mais les meilleurs résultats ont été obtenus en teignant sur *bleu de Prusse*, produit sur la laine de la manière la plus simple.

Pour 10 grammes de laine, on emploie :

Prussiate rouge de potasse	1 gramme
Acide snlfurique	2 »
Eau	500 »

Teindre à 95° 3/4 d'heure.

Laver à fond et teindre en nitrosulfure avec les 2/5 de la portion à 14 grammes de sulfate de fer, 8 sulfure de sodium et 5 nitrite de sodium, le volume du bain de teinture étant de 1/2 litre.

La teinture dure de 3/4 à 1 heure, à 90-95°.

Après la teinture en bleu de Prusse, on peut passer en ammoniaque à 10 grammes par litre. La nuance du bleu est plus violette et plus foncée.

Le noir teint, obtenu en n'employant que des éléments minéraux, prussiate rouge de potasse et nitrosulfure de fer, est d'une bonne nuance, et son aspect rappelle celui des noirs teints avec les colorants organiques (campêche, noirs azoïques, etc.).

Il résiste bien à l'action de l'eau acide $\left(SO^4H^2 \text{ au } \frac{1}{10}\right)$, très bien à celle de l'acide sulfureux. La solidité aux alcalis est bonne.

A l'eau bouillante il dégorge en brun : au frottement humide il se produit une tache bleu pâle, provenant du bleu de Prusse.

La résistance à la lumière, après exposition d'un mois (avril 1900) est bonne.

Enfin le calcul des drogues donne un prix de revient d'environ 0 fr. 40 au kilogramme de laine.

ÉCLAIRAGE

La question du gaz mixte

Par **M. H. Bunte**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, XLIII, p. 765)

Depuis dix ans les applications du gaz ont été considérablement modifiées par l'introduction des becs Auer. Cependant les modes d'obtention du gaz sont restés sensiblement stationnaires et cette révolution de l'éclairage n'a guère trouvé d'écho dans les usines à gaz. Ce n'est qu'au cours de cette dernière année, depuis que Dellwick a fait si remarquablement progresser l'industrie du gaz à l'eau, que quelques usines se sont préoccupées des nouvelles méthodes. Et cette question se pose : la préparation du gaz à l'eau et le mélange de ce gaz, carburé ou non, au gaz d'éclairage, opération qui se fait dans plusieurs usines, est-elle une chose passagère nécessitée par certaines conditions locales et par des causes instables ? Sommes-nous, au contraire, au début d'une nouvelle découverte ? Estimera-t-on au xxe siècle que la méthode ancienne de distillation de la houille doit être reléguée au nombre des procédés surannés ?

Ces questions sont aujourd'hui d'actualité. Les administrations urbaines et les sociétés privées se les sont souvent posées, et cela surtout récemment, lorsqu'il s'est agit d'améliorer et d'agrandir leurs installations. Et ce qui a aussi contribué à les rendre brûlantes, c'est la disette de charbon de ces dernières années.

La solution définitive de ce problème ne pourra être donnée qu'après de plus longues expériences que celles instituées jusqu'ici. Néanmoins, le fait qu'on installe chaque jour des générateurs de gaz à l'eau pour compléter les usines à gaz nous engage à ne pas différer plus longtemps l'étude de ce sujet.

Un technicien eût été tout indiqué pour traiter ce sujet ; je remplacerai l'expérience pratique en me plaçant à un point de vue plus général. Il me semble que c'est ainsi qu'il faut considérer cette question ; il est alors plus facile d'apprécier et de comparer les objections et les raisonnements plus spéciaux.

En parlant de gaz mixte je ne considère que la préparation et le mélange au gaz d'éclairage de gaz à l'eau carburé ou non. De semblables installations ont été faites depuis quelque dix ans aux Etats-Unis et en Angleterre, ainsi du reste qu'en d'autres lieux, et, dans les conditions locales, on ne peut mettre en doute le succès qu'elles ont rencontré. S'il n'en a pas été de même en Allemagne, cela provient principalement de ce que, dans les autres pays, on emploie de l'huile pour préparer le gaz à l'eau carburé. Ce combustible est rare en Allemagne et des droits de douane élevés en rendent l'importation onéreuse.

En Amérique et en Angleterre on emploie, pour préparer le gaz à l'eau carburé (mélange de 1 volume de gaz à l'huile et de 3 volumes de gaz à l'eau), les huiles résiduelles qu'on obtient dans la préparation du pétrole à brûler à partir des huiles brutes.

Le pétrole brut contient une notable proportion d'huiles légères qui le rendent dangereux et qu'on en sépare par distillation dans le raffinage. Ce n'est que la fraction bouillant entre 150° et 300° qui, après purification chimique, est introduite dans le commerce comme pétrole lampant. Les fractions inférieure et supérieure sont employées dans les usines de gaz à l'eau pour la fabrication de gaz à l'huile. En Europe, en Angleterre notamment, on n'utilise dans ce but que les parties les moins volatiles qui brûlent difficilement dans les lampes ordinaires et pour lesquelles on a dû chercher de nouvelles applications. C'est par cent mille tonnes que ces huiles sont préparées comme produit secondaire de l'industrie du pétrole en Amérique et en Russie. On peut les obtenir à très bas prix dans les pays d'origine et dans les ports francs de douane. Le monopole du commerce du pétrole a réduit la concurrence à celle des grands centres, Bakou et l'Amérique. Néanmoins, nous pouvons affirmer que l'on peut acheter des quantités considérables de ces huiles, dans tous les ports francs de douane du monde, au prix de 7 marks à 9 marks. On conçoit que la quantité de ces huiles résiduelles soit considérable et tende toujours à augmenter, aussi leur emploi pour la fabrication de gaz à l'huile ne produirait-il qu'une hausse insignifiante. On comprend donc que partout où ces huiles sont exemptes de droits et si, d'autre part, les conditions sont favorables, des installations pour la production du gaz à l'huile et à l'eau se soient montées [1].

En Allemagne, les conditions sont excessivement défavorables, exclusivement à cause du tarif douanier. Le droit sur le pétrole à brûler est de 6 marks brut et de 7 marks 1/2 net. Ce même tarif s'applique aux huiles résiduelles servant à préparer le gaz à l'huile, huiles que l'on peut obtenir aux prix de 5, 7 et au plus 8 marks. Le prix en est ainsi doublé, ce qui exclut toute application de ce genre.

Pour ce qui concerne les puits allemands de pétrole, leur production est excessivement limitée. Les plus importants sont situés en Alsace, près de Hagenau et de Pechelbronn et ils n'ont qu'une importance locale ; on en trouve aussi à Peine sur le lac Tegern, mais ils fournissent si peu d'huile qu'il n'en est pas question sur les marchés. A côté de ces huiles naturelles on peut citer celles des distilleries de

(1) La maison Humphreys et Glasgow à Londres a livré des appareils pour une production journalière de 10 000 000 mètres cubes ; en Angleterre et dans le reste de l'Europe pour une production journalière de 3 000 000 mètres cubes.

lignite de Halle en Saxe. On y distille à basse température un lignite brun ; on obtient un goudron qui fournit de la paraffine dont on fait des bougies et des huiles résiduelles qui, lorsqu'on n'en trouve pas d'autre application rémunératrice, sont vendues comme huiles à gaz, notamment pour l'éclairage des chemins de fer.

La quantité totale de cette huile, y compris celle préparée à Messel près de Darmstadt, n'atteint guère que 40 000 tonnes, d'après les renseignements que je me suis procurés. Si l'on tient compte des divers buts auxquels elle sert, il en reste environ 12 000 tonnes pour la préparation du gaz à l'huile. Cette quantité, abstraction faite de deux usines récemment installées, est totalement absorbée pour la fabrication du gaz pour l'éclairage des wagons de chemin de fer. Les usines à gaz ne peuvent se procurer de l'huile au-dessous de 12 à 15 marks, ce qui exclut toute possibilité d'un emploi général.

Il y a quelques années on pouvait croire que l'on substituerait l'acétylène au gaz d'huile pour l'éclairage des wagons et que la quantité d'huile correspondante deviendrait disponible. Nous savons aujourd'hui que ce n'est pas le cas. L'électricité non plus n'a pas diminué cette consommation ; et, le besoin de lumière se faisant toujours plus sentir, même en chemin de fer, l'emploi du gaz mixte à l'huile et acétylène n'a pas diminué mais bien plutôt augmenté la consommation du premier.

Il en résulte que ces huiles de goudron, indépendamment de leur prix élevé, ne sont pas actuellement utilisables pour les usines à gaz ; il ne semble pas qu'elles soient destinées à l'être à l'avenir. La production en est trop limitée, ainsi que cela résulte du calcul ci-après.

Pour préparer 1 000 m³ de gaz d'éclairage à 1 volume de gaz à l'huile et 3 volumes de gaz à l'eau, il faut environ 400 kilogrammes d'huile. Ainsi, la quantité totale d'huile dont on pourrait disposer ne permettrait de préparer que 30 000 000 de mètres cubes de gaz à l'eau carburé, quantité qu'une grande ville à elle seule réclamerait si elle voulait employer ce mode d'éclairage. Il est donc bien évident que les huiles allemandes ne doivent pas entrer en ligne de compte pour ce qui regarde le développement de l'industrie que nous étudions.

Par contre, indépendamment des huiles russes et américaines, l'Allemagne peut trouver à sa porte les huiles de Galicie et de Roumanie. Elles sont, il est vrai, frappées d'une taxe de 6 à 7,50 marks mais on les achète au-delà de la frontière pour 4 et 5 marks.

Dans ces circonstances, on s'est adressé en Allemagne, depuis la découverte de Dellwik, à une autre méthode de préparation d'un gaz à l'eau éclairant ou d'un gaz mixte : à la carburation par le benzène. Si l'on mélange du gaz à l'eau non carburé à du gaz d'éclairage, il en résulte une diminution considérable du pouvoir éclairant, lorsque ce mélange est brûlé dans les becs ordinaires. Une addition de 20 % fait passer le pouvoir éclairant de 14-15 bougies à 4-5, suivant la teneur en acide carbonique du gaz à l'eau. Pour rendre au gaz son pouvoir éclairant initial il faut lui ajouter 30-40 grammes de benzène par mètre cube ; cette quantité varie avec la teneur en acide carbonique du gaz à l'eau qui joue un grand rôle dans cette question.

Si nous étudions les quantités disponibles de benzène nécessaire à cette amélioration du gaz mixte, nous arrivons à des chiffres tout différents des précédents. Le benzène qui, il y a dix ans, n'était préparé que dans les usines à gaz, par distillation de la houille, est aujourd'hui retiré en grande quantité des gaz des cokeries, gaz dont la composition est analogue à celle du gaz d'éclairage. Ces gaz servant uniquement au chauffage, les composant éclairants n'ont pas d'application ; on en extrait donc le benzène avant de les employer, comme on extrait l'ammoniaque du gaz d'éclairage, par lavage, en l'absorbant dans un laveur contenant des huiles lourdes de goudron. Ces installations pour le gaz des cokeries, qu'on trouve principalement en Allemagne, en Westphalie, en Silésie et dans le bassin de la Saar, sont des usines à gaz montées sur un pied considérable. En une année elles distillent environ 20 000 000 tonnes de charbon, tandis que toutes les usines à gaz réunies de l'Allemagne n'en distillent que 3 500 000 tonnes. La moitié de ces usines ne récupèrent ni l'ammoniaque ni le benzène, et, parmi celles qui récupèrent l'ammoniaque, beaucoup laissent perdre le benzène. Néanmoins 32 000 tonnes environ de benzène de cette provenance arrivent sur les marchés. Les deux tiers de cette production, soit 20 000 tonnes environ, sont utilisés par les fabriques de matières colorantes ; il reste donc 12 000 tonnes utilisables à d'autres buts. Cet excès de benzène n'est plus demandé par les usines à gaz car les installations urbaines, surtout, ne tiennent pas à augmenter le pouvoir éclairant de leur gaz en présence de la vogue toujours plus grande de l'éclairage à l'incandescence. On a donc pensé à l'utiliser à l'état de mélange avec l'alcool directement pour l'éclairage, comme le pétrole.

Quant à la quantité de gaz que l'on pourrait carburer avec ces 12 000 tonnes de benzène, en admettant qu'il faille 40 grammes par mètre cube, on pourrait préparer 300 000 000 m³ de gaz mixte, dix fois environ le volume de gaz qu'on obtiendrait avec les huiles de Saxe. Le prix du benzène est au maximum de 20 marks par 100 kilogrammes, à ce prix son extraction est avantageuse pour les fabricants de gaz des cokeries. Si, donc, la demande de benzène augmentait, il est probable que ceux-ci installeraient de nouveaux appareils et que la production augmenterait sans évélation de prix.

Le prix de l'agent carburant limite naturellement son application à l'amélioration du gaz. Il y a sept ans (1), j'ai examiné à ce point de vue diverses méthodes de carburation. Je montrais que, même au prix de 40 marks, le benzène était encore l'agent carburant le meilleur marché pour le gaz d'éclairage.

L'introduction dans plusieurs usines à gaz de ce procédé provoqua à cette époque une hausse considérable du benzène qui atteignit les prix de 100 marks les 100 kilogrammes, de telle sorte qu'il s'est produit, dans cette application, un recul qui se fait encore sentir aujourd'hui. Plusieurs usines ont cessé complètement tout mode de carburation et fournissent un gaz moins éclairant, cela à cause des nouvelles conditions de l'éclairage dues à la lumière à l'incandescence.

Il résulte de ce que nous venons de dire que, lorsqu'on mélange du gaz à l'eau au gaz d'éclairage,

(1) *J. für Gasbeleucht. u. Wasserversorg.*, **1892**, p. 430 ; **1893**, p. 442.

l'enrichissement du mélange obtenu est tout différent, au point de vue économique, suivant que l'on emploie le gaz à l'huile ou le benzène. Cette différence provient surtout des tarifs douaniers excessivement élevés qui frappent les huiles résiduelles comme le pétrole lampant. Il est désirable, pour l'industrie du gaz, qu'on ne soit pas limité à une seule méthode; il peut se former un syndicat du benzène et la disette de charbon ne permet que dificilement de se procurer une houille fournissant un gaz éclairant. Il serait donc bon d'attirer l'attention du gouvernement sur cette situation. Il faudrait obtenir que les huiles résiduelles servant à la gazéification soient exemptées des droits ou que les usines à gaz qui fournissent les services publics des villes puissent obtenir ces huiles au-dessous du tarif douanier actuel. Les deux méthodes viendraient alors concurremment en aide à l'industrie du gaz, sans que la production nationale, absolument insuffisante, souffre le moins du monde de cette importation.

Nous n'avons considéré jusqu'ici l'industrie du gaz qu'au point de vue où l'on s'est placé jusqu'à ces dernières années : l'obtention d'un gaz qui, brûlant dans un bec papillon ou un bec Argand, donne un pouvoir éclairant déterminé. Comme nous l'avons dit, le développement toujours croissant de l'éclairage par incandescence a fait qu'il ne faut plus considérer uniquement comme caractéristique du gaz son pouvoir éclairant. M. von Oechelhaeuser a montré, l'année dernière, qu'on pouvait diminuer fortement le pouvoir éclairant d'un gaz donnant 16 bougies sans qu'on puisse remarquer de diminution de la lumière fournie par le bec Auer. Il se peut même qu'il y ait augmentation si les conditions sont favorables, si le mélange du gaz avec l'air, par exemple, est bien réglé. Si l'on admet que le gaz est employé surtout dans des brûleurs Auer, que les becs Argand et papillon sont l'exception, et qu'à l'avenir cela deviendra toujours plus fréquent, on reconnaîtra qu'il ne faut plus caractériser le gaz en l'examinant photométriquement dans un bec Argand ou papillon. Il faut que le gaz soit surtout propre à ses principaux emplois : l'éclairage par l'incandescence et le chauffage.

A ce point de vue, il faut examiner le calorique que peut dégager le gaz mixte et comparer, en ce qui concerne cette propriété, le gaz d'éclairage aux gaz combustibles qu'on peut obtenir par divers procédés.

Le gaz qui se forme lors de la distillation de la houille renferme comme constituant principal le méthane ou gaz des marais. Il y est contenu dans la proportion de 40 % en poids, soit de 1/3 en volume. Ce gaz a un pouvoir calorifique considérable. C'est à lui que le gaz d'éclairage doit, comme je l'ai montré (1), sa supériorité calorifique sur beaucoup d'autres mélanges combustibles. On peut admettre que le gaz d'éclairage fournit 4800 à 5000 cal. par mètre cube, suivant la nature de la houille et le mode de distillation. Le gaz à l'eau, qui contient environ 10 % d'impuretés (Az et CO^2) consiste à peu près en parties égales d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Il fournit 2400-2600 cal. au mètre cube, suivant la teneur en acide carbonique; c'est à peu près la moitié de ce que donne un bon gaz d'éclairage. Quand on mélange du gaz à l'eau à du gaz d'éclairage, on réduit, en tous cas, sa puissance calorifique. Si l'on additionne le second de 20 % du premier, on ne fait que peu varier le pouvoir éclairant du bec Auer, ainsi que les expériences l'ont montré ; il n'y aura donc pas grande différence pour les installations montées avec ces brûleurs. Par contre, la puissance calorifique a passé de 5000 à 4500 cal., soit une diminution de 10 % environ. D'autre part, le pouvoir éclairant, par une addition de 25 % de gaz à l'eau, tombe à 5 bougies ; on peut le relever à 13-14 bougies en ajoutant 40 grammes de benzène par mètre cube. Pour simplifier, prenons 35 grammes de benzène (35 grammes de benzène = 1 litre de vapeur) on n'augmente que de 0,1 % le volume gazeux, ce qui revient pratiquement à ne pas le faire varier. Par contre, le pouvoir calorifique s'est notablement accru : la chaleur de combustion d'un litre de vapeur de benzène est égale à 328 cal. Le gaz mixte carburé a donc un pouvoir calorifique de 8410 cal. au mètre cube.

Néanmoins cette carburation est toujours coûteuse en comparaison du prix du gaz, même si le benzène est à bas prix. Si l'on compare le pouvoir calorifique du benzène à celui du gaz d'éclairage, on arrive à ce résultat surprenant que le prix du calorique est presque le même si l'on brûle du benzène ou du gaz d'éclairage à 10 pf. le mètre cube. Un kilogramme de benzène donne, comme il est employé dans la carburation 10 000 cal. en chiffres ronds, et coûte 20 pf.; 5000 cal. reviennent donc à 10 pf. et il faut 1 mètre cube de gaz pour en produire autant.

Mais les frais de carburation avec 30 ou 40 grammes de benzène sont de 0,6 à 0,7 pf. ; le prix de revient du gaz est ainsi sensiblement majoré.

La carburation au benzène est, du reste, très limitée. Par les temps froids, en hiver, le point de saturation est vite atteint et le benzène se condense dans les canalisations.

A ce point de vue, la carburation par le gaz à l'huile est plus avantageuse, car le composant qui fournit à la fois la lumière et la chaleur, l'éthylène, est un gaz qui ne se condense pas à ces températures. Le gaz à l'huile possède un pouvoir calorifique qui varie avec la température de gazéification et le procédé suivi, mais qu'on estime, en moyenne, à 9800 cal. par mètre cube. En mélangeant 1 vol. de gaz à l'huile et 2 vol. de gaz à l'eau, comme on le fait en Angleterre et en Amérique avec les appareils de Humphreys et Glasgow, on obtient un gaz de même pouvoir calorifique que le gaz d'éclairage et qu'on peut mélanger à ce dernier sans inconvénient. Le prix du mélange obtenu dépend essentiellement du prix de l'huile. Ce procédé ne peut être employé que si l'huile ne paye pas de droits de douane.

Ce qui a donné de l'intérêt, à un autre point de vue, à la préparation du gaz mixte au moyen de gaz à l'eau, c'est qu'elle permet d'épargner les houilles à gaz. La demande de charbon est considérable et les réserves allemandes y peuvent à peine suffire. La quantité consommée dans les usines à gaz n'est qu'une faible partie du charbon employé en Allemagne qui en brûle par an près de 100 000 000 de tonnes. Or, les usines à gaz allemandes produisent au total environ un milliard de m^3 de gaz, ce qui nécessite 3,5 millions de tonnes de charbon. Ce n'est donc que 3 1/2 % de la consommation totale.

(1) *J. für Gasbeleucht. u. Wasserversorg.*, **1900**, p. 529.

Mais s'il s'agit d'obtenir un gaz qui, dans les brûleurs Argand ou papillon, donne 14 à 16 bougies, il faut s'adresser à des houilles spéciales qui ne se trouvent qu'en faible quantité dans ces immenses magasins. En ne tenant pas compte de ce mode d'appréciation photométrique, on peut utiliser des charbons divers fournissant des gaz de composition variée : ce sont les houilles de formation récente et les anthracites.

Les houilles de formation récente contiennent beaucoup d'oxygène ; elles donnent des gaz contenant passablement d'acide carbonique, ce qui nuit beaucoup au pouvoir éclairant en même temps qu'il serait trop coûteux d'éliminer ce composant ; on a donc abandonné ces sortes de charbons. D'un autre côté, la qualité du coke influe aussi sur le choix du charbon. Pour être vendable, le coke ne doit pas être trop friable. Plus la houille est de formation récente, plus le coke présente ce défaut.

Parmi les anthracites aussi, on trouve diverses sortes qui peuvent être employées en tant qu'on ne s'attache pas spécialement au pouvoir éclairant du gaz obtenu.

On peut donc éviter l'emploi des houilles à gaz en employant d'autres espèces et utilisant un mode de carburation. Cependant, l'insuffisance du charbon étant générale, ce remède n'est pas d'un grand secours.

Les autres procédés de préparation de gaz combustibles, de gaz à l'eau, par exemple, permettent d'économiser le charbon, avantage qui rend service à l'industrie du gaz et qui permet d'éviter une hausse exagérée des houilles à gaz. Pour produire 1000 m³ de gaz il faut compter qu'on distille 3 1/2 tonnes de houille ; pour produire 1000 m³ de gaz à l'eau, on n'emploie que 0,4 à 0,6 tonne de coke. En En produisant 1 000 000 m³ de gaz à l'eau, on laisse ainsi disponibles 3 500 tonnes de houille à gaz. Il est donc évident que ce procédé diminue la consommation des usines à gaz.

Si l'on emploie cette méthode en présence de la disette de houille, et si l'on doit l'employer toujours davantage, vu la consommation croissante de gaz, il faut s'assurer, comme nous l'avons déjà dit, des huiles à bas prix. J'en reviens donc au vœu que j'émettais : qu'on agisse auprès du gouvernement pour que les résidus de pétrole servant à la fabrication du gaz soient exemptés des droits de douane.

Nous avons jusqu'ici considéré comme intimement liés les deux procédés de fabrication du gaz à l'eau et du gaz d'éclairage, ainsi que cela se fait depuis plusieurs années dans les usines allemandes et depuis plus de dix ans à l'étranger. Mais une autre question se pose : Parmi les divers modes de préparation du gaz, lequel est destiné à devenir le plus important ? Dans quelle direction cette industrie doit-elle tendre à se développer ? Cette question, l'avenir seul peut la résoudre. On peut néanmoins signaler quelques points qui seront sous peu très importants. Le procédé de préparation du gaz à l'eau est avantageux au point de vue de la simplicité des installations et de la marche, ainsi que du nombre restreint d'ouvriers. Au point de vue économique il n'est cependant pas aussi bien étudié que la distillation de la houille.

En ce qui concerne la proportion de calorique utilisé, le gaz à l'eau a beaucoup progressé. Tandis qu'il y a 20 ans on n'utilisait, dans cette fabrication, que 50 % de la chaleur fournie par le coke, on réalise maintenant un effet utile de 70 %. Si l'on veut comparer la fabrication du gaz à l'eau à la distillation de la houille, il faut d'abord donner quelques développements.

Quand on fabrique du gaz à l'eau, il faut d'abord transformer l'eau liquide en vapeur, puis décomposer celle-ci par le coke. Une partie de la chaleur est donc perdue, car, dans nos modes de chauffage, l'eau fournie par la combustion du gaz n'est pas condensée elle reste en vapeur. Il faut tenir compte de cette perte qui n'est nullement négligeable. Le plus simple est d'étudier la chaleur de combustion de l'hydrogène. 1 m³ d'hydrogène comburé pour fournir de l'eau liquide dégage 3 066 cal, pour former de l'eau gazeuse 2582. Donc, tandis que nous dépensons 3 066 cal. par m³ d'hydrogène formé, nous ne pouvons récupérer par combustion que 2582 cal. La perte est donc de 484 cal.. soit environ 15 % par m³ d'hydrogène.

Si donc l'effet utile des générateurs de gaz à l'eau est de 72 %, il faut encore faire entrer en ligne de compte la perte de 15 % une fois que le gaz a été formé, si l'on veut comparer entre eux les divers procédés.

Quant au gaz d'éclairage, quelle est la chaleur nécessaire pour volatiliser 15 à 17 % de la houille employée ? La réponse à cette question a été donnée, il y a plusieurs années, par Malher [1], qui, dans les laboratoires de la Compagnie parisienne du gaz de La Villette, a montré, par une série d'expériences très exactes que la chaleur de combustion des produits de la distillation de la houille : coke, gaz et goudron, représentait 96 % de la chaleur de combustion du produit initial. La distillation elle-même nécessite une très faible quantité de chaleur. La plus grande partie de la chaleur employée pour la distillation de la houille dans les cornues — 10 à 12 % dans les bons fours — est employée à compenser les pertes de calorique des fours et pour amener le charbon à la température voulue. Tous les autres phénomènes, transformation d'une partie de la houille en produits liquides et gazeux, volatilisation de l'eau, que cette eau provienne de l'humidité du charbon ou de la combinaison de ses éléments, tous ces phénomènes n'exigent que peu de chaleur. Nous avons ainsi affaire, en théorie, à une fabrication très avantageuse. Les dépenses principales ne sont pas dues à la volatilisation elle-même, mais principalement aux pertes inévitables de fours travaillant à une haute température.

D'un autre côté, la préparation du gaz à l'eau présente des avantages qui, sans nul doute, lui assurent de l'avenir. C'est, entre autres, la faible main-d'œuvre nécessaire. Au contraire la main-d'œuvre est considérable dans les usines à gaz ; elle représente une fraction notable des frais de préparation du gaz, malgré les installations mécaniques qu'on a pu introduire.

Les conditions sont tout à fait différentes si l'on fait abstraction du pouvoir éclairant du gaz brûlant

(1) Contribution à l'étude des combustibles, etc. *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, etc, 1893 Chap. V : Sur la distillation de la houille. — Entre temps il a paru une intéressante recherche de M. Euchène de Paris, où les pertes sont étudiées très à fond.

dans un bec papillon. On a alors beaucoup plus de latitude dans le choix de la houille et beaucoup plus de facilités dans la fabrication du gaz même. Les grandes comme les petites usines, pour obtenir un pouvoir éclairant suffisant, sont forcées d'employer des cornues de petites dimensions dont le contenu doit être renouvelé toutes les 4 ou 6 heures. Les grandes usines ont un si grand nombre de petites cornues qu'on peut à bon droit se demander s'il ne serait pas tout indiqué de recourir à un autre mode de distillation. Les installations pour la fabrication du gaz des cokeries emploient moins d'ouvriers à un travail plus simple et distillent à la fois de plus grandes quantités de charbon. Il n'y a plus rien qui arrête le développement dans cette direction de la fabrication du gaz, si l'on dédaigne son pouvoir éclairant en présence de la propagation rapide et générale de l'éclairage par l'incandescence.

Cette tendance à diminuer le pouvoir éclairant, pour remédier aux fâcheuses conditions dans lesquelles se trouvent les usines à gaz à la suite de la disette de charbon, n'existe pas qu'en Allemagne. La « South Metropolitan Gas Co », compagnie qui reste célèbre pour ses déterminations précises et son contrôle sévère des propriétés du gaz, dont les qualités sont réglementées par acte du Parlement, agit aussi dans ce sens. M. Livesey, le directeur de cette Société, a réduit de 16 à 15 bougies, à partir du 1er juillet 1900, le pouvoir éclairant du gaz et l'a fixé à 14 bougies pour l'année prochaine (1).

C'est un début dans la voie que nous indiquions et il est d'une importance capitale pour cette industrie ; il n'y a pas de doute en effet qu'on ne trouve encore d'autres méthodes industrielles et économiques, à côté de celles que nous connaissons déjà, pour l'obtention du gaz.

Pour n'en citer qu'une, signalons que parmi les deux procédés qui permettent d'obtenir le gaz à l'eau, le seul qui puisse être employé jusqu'ici est celui qui utilise la réaction :

(1) $$H^2O + C = CO^2 + H^2$$

tandis que la seconde réaction qui peut se produire :

(2) $$2H^2O + C = CO^2 + 2H^2$$

n'est pas industrielle à cause de la quantité d'acide carbonique nuisible au pouvoir éclairant. Le gaz obtenu suivant la réaction (1) est composé en volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Or, cette forte teneur en gaz toxique est regrettable à divers points de vue, surtout au point de vue hygiénique, soit en ce qui concerne le gaz à l'eau lui-même, soit pour le gaz mixte. Il est évident qu'une forte proportion d'acide carbonique présente beaucoup moins d'inconvénients avec le bec Auer qu'avec le bec papillon. De plus, si l'on arrivait à séparer sans trop de frais l'acide carbonique du gaz, l'addition d'hydrogène, en proportion quelconque, ne pourrait nullement être nuisible en quelque façon que ce soit.

Je ne veux cependant pas continuer à spéculer, ni m'éloigner davantage du domaine de l'expérience pratique.

D'après ce qui précède, on voit que la découverte de l'éclairage par l'incandescence est la matière d'un grand développement de l'industrie du gaz et lui a ouvert de nouvelles voies. Pour progresser dans cette direction nouvelle, il faut se débarrasser des anciens modes d'appréciation du gaz, renverser les obstacles douaniers qui empêchent cette industrie de se développer et fabriquer un gaz bon marché qui convienne aux conditions nouvelles d'éclairage et de chauffage. Dans ce but, il faut considérer que la distillation du charbon, telle qu'on la pratique actuellement, n'est nullement un procédé suranné au point de vue économique, mais qu'on doit accueillir comme des alliées précieuses les méthodes nouvelles. L'éclairage, le chauffage et la production de force motrice par le gaz pourront encore ainsi prendre un grand développement.

Sur la théorie des manchons pour l'éclairage à l'incandescence par le gaz

Par **M. E. Baur**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 1055, 1900.)

Comme on le sait, Auer von Welsbach n'est pas arrivé directement à découvrir qu'un mélange donné d'oxydes de thorium et de cérium est caractérisé par un certain pouvoir émissif de la lumière. Bien au contraire, il a fait toute une série d'essais en suivant un plan déterminé. Il cherchait, en mélangeant des terres rares, à arriver à un produit qui, placé dans la flamme d'un bec Bunsen, fût plus lumineux que ses composants. Son espérance d'atteindre ainsi son but était elle fondée ?

Reportons-nous à l'époque de la découverte d'Auer. On savait que le pouvoir émissif des corps solides augmente avec la température, et que, suivant la loi de Kirchoff, un corps noir, le charbon par exemple, porté à une certaine température, doit devenir plus lumineux que n'importe quel corps coloré ou non. D'une façon générale, il devait sembler impossible d'amener n'importe quel corps, en le plaçant dans la flamme du gaz d'éclairage, à une luminosité supérieure à celle qu'y prennent les particules de charbon. On savait aussi qu'on pouvait rendre plus lumineux certains corps, la chaux, la magnésie, le platine, en les portant à une température plus élevée, celle du chalumeau oxhydrique ou celle du mélange de gaz d'éclairage et d'oxygène.

Néanmoins, en cherchant une substance qui devînt plus lumineuse dans la flamme du gaz d'éclairage que celles que nous venons de citer, on avait affaire à deux possibilités : Il se pouvait d'abord que les

(1) A ce sujet nous signalerons le fait qu'en Angleterre, dans plus de 250 localités, le prix du gaz a été élevé par suite de la disette de charbon.

particules de charbon lumineuses dans la flamme fussent à une température bien inférieure à celle de la flamme elle-même. On pouvait supposer un corps qui ne fùt pas noir et qui néanmoins fût tel qu'il pût atteindre la température même de la flamme, c'est-à-dire une température supérieure à celle des particules de charbon. En second lieu on pouvait spéculer sur le fait qu'il n'est pas forcé qu'une substance, portée à la même température qu'un corps noir au sens que lui donnait Kirchoff, ne pût fournir plus de lumière que celui-ci. L'excès de luminosité devait, dans ce cas, être lié à une modification continue du corps lumineux et devait rétrograder au fur et à mesure de cette réaction.

Auer von Welsbach ne s'est pas prononcé sur la théorie de sa découverte ; on ne sait donc pas quelle idée il suivit. Ce qui est sûr c'est que la luminosité élevée du composé de thorium et de cérium excita une grande admiration et fut l'objet de longues discussions dans le monde savant. En tous cas nous avons devant nous une de ces inventions que nous ne devons que pour une bien faible part aux conceptions théoriques.

Je vais essayer de résumer, dans les lignes qui suivent, les théories que l'on a émises.

L'étonnement excité par la propriété du mélange des terres rares provenait de deux erreurs. D'une part on admettait une trop basse température pour la flamme du bec Bunsen, d'autre part on croyait que la luminosité du nouveau produit était supérieure à celle du carbone porté à l'incandescence.

La thermochimie nous apprend que la flamme du bec Bunsen ne peut dépasser 2500°. On obtient ce chiffre en divisant la chaleur de combustion du gaz d'éclairage par la capacité thermique des gaz comburés et de l'azote mélangé. Comme la flamme n'est pas isolée thermiquement du milieu qui l'environne, sa température doit être bien inférieure à cette limite. On avait fixé à 1 300° la température de la flamme du bec Bunsen d'après les déterminations directes de Rosetti et Rogers. En 1895, M. C. Grae [1] indiquait 1 725° pour la zone la plus chaude ; ses mesures avaient été effectuées au moyen d'un couple platine-platine rhodié approprié aux hautes températures. Ce point est corroboré par une expérience de Bunte [2], il prétend qu'on peut fondre, au bec Bunsen, un fil de platine fin comme un cheveu, ce qui correspond à 1 800°. Nous avons donc une limite supérieure de la température du mélange de terres rares dans la flamme. D'après les essais de Le Chatelier et Boudouard [3] elle ne serait que de 1,650° en moyenne. Ces derniers expérimentateurs opéraient de la façon suivante : Ils mesuraient au photospectromètre l'intensité donnée par le manchon Auer dans la flamme Bunsen, puis ils chauffaient la soudure d'un couple thermique jusqu'à ce qu'elle émît les mêmes radiations. En étudiant la partie rouge et la partie violette du spectre, ils trouvèrent 1 590° pour l'une et 1 710° pour l'autre, soit en moyenne 1 650°. Cette valeur expérimentale concorde sensiblement avec celle que Lummer et Pringsheim [4] ont déduite de la formule de Wien (1 777°).

Tant qu'on ne connaissait pas cette température, tant qu'on l'estimait inférieure à ce qu'elle est réellement, on devait rester sous l'impression que le mélange d'Auer avait un pouvoir émissif plus considérable que celui d'un corps noir, qu'il était « luminescent ». Cette théorie dut s'effacer quand Nichols et Snow [5] eurent montré que l'oxyde de zinc est très lumineux au début, mais qu'après quelques heures de calcination son pouvoir émissif diminue notablement. Ce fait conduisit les savants anglais à admettre que la luminosité de l'oxyde de zinc est liée à une double propriété : le rayonnement thermique, qui est constant, et la *thermoluminescence*, qui décroît rapidement. La source de ce dernier effet doit être cherchée dans une transformation physique ou chimique du corps actif. Ce sera, par exemple, le passage de l'état amorphe à l'état cristallin. En appliquant cette hypothèse au mélange des terres rares, on n'a pas seulement l'explication de sa haute luminosité, mais encore du fait que celle-ci diminue au bout d'un certain nombre d'heures de chauffage.

Néanmoins cette hypothèse était insoutenable. D'après une loi bien connue de Kirchoff, le rayonnement d'un corps quelconque placé dans un milieu à température constante est le même que celui d'un corps noir ; en d'autres termes, la somme des rayons émis et réfléchis est pour tous les corps la même ; ils paraissent également lumineux. Bunte [6], en plaçant de la magnésie et du mélange d'Auer à l'intérieur d'un tube de charbon qui pouvait être chauffé au-dessus de 2 000° par un arc électrique, observa que leurs intensités lumineuses étaient identiques. Or, si le mélange d'oxydes de thorium et de cérium était luminescent, il devrait paraître plus lumineux. De même, C. H. Sohn [7] a montré, pour plusieurs terres rares pures, que leur pouvoir émissif total n'est pas supérieur à celui d'un corps noir.

En rejetant la théorie de la luminescence, on devait chercher une autre explication. Or il se trouva que la puissance lumineuse ne se rencontrait que dans les mélanges d'oxydes de métaux présentant plusieurs degrés d'oxydation, le cérium, l'uranium, le chrome, ou pour des métaux du groupe du platine et de l'osmium. Comme il est prouvé que le platine et le palladium agissent catalytiquement sur la réaction de l'oxygène avec l'hydrogène (ou le gaz d'éclairage), on peut aussi attribuer cette propriété aux métaux analogues Killing [8], le premier, a attribué le pouvoir lumineux considérable de ces corps à leurs propriétés catalytiques. En réalité ils ne peuvent qu'augmenter la vitesse de réaction. La théorie de Bunte [9] a été aussi dirigée dans le même sens. Cet auteur admet une combinaison subite des gaz de la flamme aux endroits où les particules d'oxyde de cérium sont encastrées dans un squelette d'oxyde de thorium. En ces points il se produit une élévation de température suffisante pour expliquer la haute luminosité.

Cette théorie a été battue en brèche par Le Chatelier et Boudouard [10] ; ils chauffèrent le mélange d'Auer dans un milieu extérieur aux gaz en combustion et ils constatèrent qu'il était, dans ces conditions, aussi lumineux que dans la flamme du bec Bunsen. Nernst et Bose [11] ont récemment publié des expériences qui confirment ce point d'une façon indubitable. Ces expérimentateurs faisaient, avec le

(1) *Wied. Ann.*, **55**, 95. — (2) *Journal f. Gasbel.*, 1898, 20. — (3) *C. R.* **126**, 1861.
(4) *Sitzungber. d. Phys. Gesell. zu Berlin*, 3 février 1899. — (5) *Phil. Mag.*, 1892. V. **33**.
(6) *Journal für Gasbel.*, 1892, **33**. — (7) *Wied. Ann.*, **56**. — (8) *Journal für gasbl.*, 1896, 697.
(9) *Loc. cit.* — (10) *Loc. cit.* — (11) *Physikalische Zeitsch.*, **1**, 297.

mélange des terres rares, de petites baguettes qu'ils chauffaient électriquement, puis dans la flamme ; à température égale ils trouvèrent le même pouvoir lumineux. On établissait l'identité des températures en mesurant la résistance électrique des baguettes, résistance qui varie beaucoup avec la température.

Nous obtiendrons la clef de l'énigme en étudiant le tableau suivant dressé par Le Chatelier et Boudouard. La soudure d'un élément thermo-électrique était garnie du corps à étudier et on la plaçait chaque fois dans la même zone d'une flamme Bunsen. On lisait la température et on déterminait le pouvoir lumineux dans le rouge, le bleu et le vert au moyen du spectrophotomètre. La lumière émise par le platine fondu a été prise égale à 100 :

	Température	Rouge	Vert	Bleu
Mélange d'Auer	1380	7,0	12,5	12,5
ThO^2	1290	1,45	1,4	0,3
CeO^2	1110	1,9	0,7	0,15
Pt	1290	8,5	4,0	1,4
Fe^3O^4	1080	1,5	0,48	0,1

De cette comparaison, il résulte que la température du mélange d'Auer est de 300° environ supérieure à celle d'un corps noir, au sens donné par Kirchoff, placé dans des conditions identiques. L'intensité du rayonnement décroît fortement, ce qui est normal, du rouge au bleu, pour les oxydes de cérium, de thorium et de fer et pour le platine ; elle reste à peu près constante pour l'oxyde de thorium ; elle décroît, dans le sens inverse, pour le mélange des terres rares. Ce phénomène surprenant a aussi été constaté par Nernst et Bose dans leurs mesures sur le rayonnement de diverses sources lumineuses. On doit admettre que ce décroissement du pouvoir émissif se continue dans l'infra-rouge, tandis que c'est la partie du spectre où il est le plus considérable pour les corps noirs. L'explication en est que le produit d'Auer prend, dans la flamme, une température excessivement élevée.

Lorsqu'un corps noir est placé sous une source constante de chaleur, il rayonne proportionnellement à la quantité de chaleur qui lui est fournie, et d'autant plus que la température est plus élevée. Il arrive donc une température à laquelle son gain en calorique reçu par conductibilité est égale à sa perte en calorique par rayonnement : un état d'équilibre. Or il est évident que cet état se produira à une température plus élevée pour un corps qui ne rayonne que très peu dans l'infra-rouge, que pour un corps noir. Tant qu'il n'est pas arrivé au rouge blanc il ne perd, par rayonnement, que très peu de chaleur. C'est le cas pour le mélange des terres rares. Son pouvoir émissif considérable est dû à la nature de sa coloration, coloration étant prise ici dans le sens de courbe de rayonnement. L'avenir nous apprendra comment rayonne exactement ce produit dans l'infra-rouge. Les mêmes mesures ont déjà été faites pour la lumière solaire et l'arc électrique du bolomètre. L'intérêt scientifique qui s'attache à ces questions est-il suffisant pour dédommager du coût des expériences ? C'est ce qui est douteux.

Il reste à élucider une question purement chimique qui se pose encore. Pourquoi la courbe de rayonnement du produit diffère-t-elle pareillement de celle qui résulterait de la loi des *mélanges* ? C'est le même cas que pour le fer dont les propriétés sont considérablement modifiées par une addition minime de phosphore, de carbone de tungstène ou de chrome. Drossbach (1) a insisté sur cette analogie ; et si, dans d'autres cas, on a parlé de solutions solides pour expliquer des divergences avec les propriétés additives, on peut le faire aussi, non sans raison, dans le cas qui nous occupe, même s'il semble, *a priori*, impossible de le prouver expérimentalement. Néanmoins le fait d'une solution solide expliquerait bien que le maximum de pouvoir lumineux soit donné par un mélange en proportions définies. C'est le cas, d'après Drossbach, pour un mélange à 0,9 % CeO^2. Par une addition plus considérable d'oxyde de cérium, on n'obtiendrait pas une « solution » plus concentrée, mais seulement un mélange mécanique. En chauffant un manchon de ce dernier genre on obtient une lumière moins intense parce que, grâce à ces particules étrangères, il rayonne plus dans l'infra-rouge et ne peut plus atteindre la haute température nécessaire à sa complète luminosité.

Il serait peut-être inconsidéré de dire que nous serions plus avancés dans la fabrication des manchons Auer si, dès le début, nous en avions reconnu le vrai mécanisme ; on aurait cependant évité nombre d'essais sans but, pour lesquels on était parti de fausses prémisses. Car, lorsque nous expérimentons, nous expérimentons avec notre idée, comme l'a dit si justement Gauss.

Sur la détermination de l'acide sulfhydrique dans le gaz d'éclairage

Par **M. A. Muller**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, XLIII)

J'ai eu l'occasion d'employer, pour déterminer l'hydrogène sulfuré dans le gaz d'éclairage, le procédé de détermination du soufre dans le fer de Schulte-Bochum (Stahl und Eisen 1896, p. 865). Ce procédé étant simple, exact et rapide, j'ai jugé utile d'en donner la description, car il peut être employé avantageusement dans les laboratoires des grandes usines à gaz.

On emploie deux solutions :

1° *Solution d'acétate de cadmium.* — On mélange 25 grammes d'acétate de cadmium et 200 cm^3 d'acide acétique et on complète à 1 litre avec de l'eau distillée.

(1) *Journal für Gasbel.*, **41**, 253.

2° *Solution de sulfate de cuivre.* — On dissout 80 grammes de sulfate de cuivre cristallisé pulvérisé dans 750 cm³ d'eau distillée. Après refroidissement, on ajoute 175 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on complète à 1 litre. On filtrera la solution si c'est nécessaire.

On place 25 cm³ de la solution n° 1 dans un flacon d'Erlenmeyer muni d'un bouchon percé de deux trous. On y fixe deux tubes de verre ; l'un, servant à amener le gaz, plonge jusqu'au fond du flacon ; l'autre débouche directement dans l'air.

On mesure le volume du gaz qui passe à travers la solution au moyen d'un compteur. On peut aussi se servir d'une bonbonne de 15 litres environ de capacité, d'où l'on chasse le gaz par adduction d'eau et dont le volume est connu. On s'arrangera de façon que le courant de gaz ne soit pas trop rapide.

On n'a pas à craindre que tout l'hydrogène sulfuré ne soit pas absorbé ; on se convaincra facilement de ce fait en employant deux flacons absorbeurs au lieu d'un.

Une fois l'opération terminée on enlève le bouchon avec les tubes de verre, on chauffe le contenu du flacon à 50-60° et on ajoute 10 cm³ de la solution de sulfate de cuivre. Le sulfure de cadmium et le sulfate de cuivre entrent aussitôt en réaction et le précipité, primitivement jaune, devient noir. On filtre, on lave à l'eau chaude, on calcine et on pèse.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :

$$H^2S + Cd\,(C^2H^3O^2)^2 = CdS + 2C^2H^4O^2$$
$$CdS + CuSO^4 = CdSO^4 + CuS$$
$$CuS + 3O = CuO + SO^2$$

Une molécule d'acide sulfhydrique correspond donc à une molécule d'oxyde de cuivre et l'on a la proportion :

$$CuO : H^2S = 79 : 34$$

Dans les conditions normales le poids de 1 litre d'acide sulfhydrique est égal à 1,5232 gr.

On peut admettre, une fois pour toutes, que la température à laquelle se font les analyses est 18° ; à cette température 1 litre de gaz pèse 1,43 gr. On obtiendra donc le nombre de litres d'hydrogène sulfuré contenus dans la quantité de gaz d'éclairage analysée en multipliant le poids en grammes de l'oxyde de cuivre trouvé par

$$\frac{34}{79 \times 1,43} = 0,301$$

Sur le dosage des cyanures dans le mélange de Laming

Par **M. A.-O. Nauss**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, XLIII)

En présence de l'importance croissante des composés du cyanogène pour les diverses branches de l'industrie, les usines à gaz, qui fournissent actuellement la matière première de ces produits, se sont efforcées d'utiliser aussi complètement que possible ce sous-produit et, grâce à des méthodes analytiques exactes, de déterminer rapidement sa proportion dans le mélange de Laming.

Parmi les méthodes de dosage des cyanures, il en est trois auxquelles peut songer le praticien : celle de Knublauch (1), celle de Zulkowski (2) modifiée, et celle de Drehschmidt (3).

Bien que les deux premières soient très répandues, et possèdent l'avantage de la simplicité, elles offrent toutes deux l'inconvénient d'être des méthodes à touche, dans lesquelles on ne peut saisir la réaction que difficilement ou grâce à une longue habitude.

La méthode de Drehschmidt, surtout avec les modifications de Buschell (4), peut être considérée comme très exacte, ainsi que cela ressort des travaux de Lubberger (5). Elle nécessite néanmoins un long travail à cause des nombreuses manipulations qu'elle comporte ; en outre, il faut purifier minutieusement les réactlfs de toute trace de chlore.

Pour un laboratoire d'usine la qualité principale d'une méthode analytique est d'être, en même temps qu'exacte, aussi simple que possible.

En me basant sur cette donnée, j'ai étudié une nouvelle méthode dont le point de départ est la décomposition du bleu de Prusse par les alcalis, suivant l'équation

$$Fe^7Cy^{18} + 12NaOH = 4Fe(OH)^3 + 3FeCy^6Na^4.$$

On traite à chaud le bleu de Prusse par une solution de soude de titre connu jusqu'à décoloration. Avant que la couleur disparaisse complètement, le liquide prend une teinte verte. Il est bon d'employer un excès d'alcali qu'on neutralise ensuite avec une solution acide titrée. En ajoutant un excès d'acide, la teinte jaune du liquide passe au verdâtre par suite de la reformation de bleu de Prusse.

Il n'est pas nécessaire d'employer un indicateur spécial, les composés en solution en tiennent lieu. Il faut seulement opérer avec des solutions bouillantes ; dans ce cas la fin de la réaction est très nette.

---

(1) *J. f. Gasbeleuchtung*, 1889, p. 450.
(2) *Chem. techn. Unters-Meth. von Lunge*, I. 492.
(3) *J. f. Gasbeleuchtung*, 1892, p. 221 et 268.
(4) *J. f. Gasbeleuchtung*, 1893, p. 8.
(5) *J. f. Gasbeleuchtung*, 1878, p. 124.

Quand on emploie de la soude $\frac{N}{50}$, le facteur, pour obtenir le bleu de Prusse, est 0,001431.

La marche de l'analyse est la suivante :

On place dans un ballon jaugé d'un demi-litre 10 grammes de mélange de Laming et 50 cm³ de soude à 10 %; on agite fréquemment et on laisse la réaction se faire à la température ordinaire. D'après Knublauch (1), cette opération dure une quinzaine d'heures. En employant une lessive diluée, on évite la formation de sulfures alcalins. On remplit alors le ballon jusqu'au trait, on rajoute 5 cm³ d'eau, correspondant au volume du mélange employé, et l'on filtre environ 50 cm³ de la solution après avoir encore une fois agité violemment. On fait couler ce liquide dans 10 à 15 cm³ d'une solution chaude et acide d'alun de fer (200 grammes d'alun et 100 gr. H^2SO^4 par litre), afin de transformer le ferrocyanure en bleu de Prusse et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur douceâtre caractéristique qui se produit cesse de se faire sentir. On filtre ensuite à chaud sur un filtre plissé, et on lave le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne renferme plus d'acide sulfurique.

On jette alors le filtre et le précipité dans un ballon, on ajoute de l'eau et on porte à l'ébullition en agitant fréquemment.

On ajoute alors peu à peu de la soude $\frac{N}{50}$ jusqu'à ce que tout le bleu de Prusse soit décomposé, ce qui a lieu au bout de peu de temps. On titre alors l'excès de soude avec de l'acide $\frac{N}{50}$ en continuant à chauffer la solution et à l'agiter. Il est indispensable de chauffer ; car, même en présence d'alcali, le bleu de Prusse se reforme en produisant une teinte verte qui subsiste quelque temps. Lorsque la teinte verte se maintient, l'opération est terminée.

Les analyses de comparaison avec la méthode Drehschmidt-Burschell et la mienne ont donné les résultats suivants :

Numéros	Teneur en bleu de Prusse	
	Méthode Drehschmidt	Nouvelle méthode
1	8,11 %	8,08 % et 8,15 %
2	7,3 »	7,02 %
3	8,86 »	8,65 »
4	8,11 »	8,29 »
5	7,65 »	7,63 »
6	7,51 »	7,34 »
7	7,63 »	7,72 % et 7,65 %

J'ai effectué, en outre, des essais comparatifs en additionnant le mélange de Laming d'une quantité déterminée de ferrocyanure de potassium ; là encore les résultats furent les mêmes.

On peut étendre ce procédé à la

Détermination du cyanogène dans le gaz.

La méthode opératoire suivante donne de très bons résultats :

On fait passer 100 litres de gaz dans deux flacons laveurs contenant chacun 10 cm³ de solution de sulfate de fer à 10 % et 10 centimètres cubes de potasse caustique à 33 %. Durée : 1 ou 2 heures. On verse le contenu des flacons laveurs dans un ballon jaugé de 1/2 litre, et on rajoute de la potasse et du sulfate de fer jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfure de fer. Il est bon d'ajouter 1 gramme de carbonate de plomb pour éliminer tout l'acide sulfhydrique. Au bout de quelques minutes d'ébullition, on refroidit, ou remplit le ballon jusqu'au trait, on ajoute 5 cm³ d'eau pour correspondre au volume du précipité et l'on filtre sur un filtre sec.

On prend 50 cm³ du filtratum — de façon à ne pas avoir un trop volumineux précipité, — on les verse dans un excès de solution chaude d'alun de fer (20-30 cm³) ; puis, après avoir chauffé quelque temps au bain-marie, on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter le bleu de Prusse. La suite de l'analyse est la même que dans le cas du mélange de Laming.

1 cm³ d'alcali $\frac{N}{50}$ correspond à 0,0007794 gr. cyanogène.

---

(1) *J. f. Gasbeleuchtung*, 1889, p. 453.

CHIMIE AGRICOLE

Recherches sur le dosage et la composition de l'humus et sur sa nitrification

Par **M. T. Rimbach**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1900, p. 695)

Les recherches sur la nitrification de la matière noire de Grandeau, recherches dont il va être question, ont été entreprises sur le conseil du professeur Hilgard. Il s'agissait de déterminer enfin si cette « matière noire » doit ou ne doit pas être regardée comme une source de nitrates, sous l'influence de microorganismes nitrifiants. Cette question a été bien souvent abordée, mais jamais complètement élucidée. La méthode de préparation consiste à traiter le sol avec de l'acide chlorhydrique dilué, pour éliminer la chaux et la magnésie, avec lesquelles l'humus forme des combinaisons insolubles. Après lavage à l'eau distillée, jusqu'à neutralité du filtrat, on soumet à l'action extractive de l'ammoniaque à 6 $^0/_0$. A l'évaporation, la solution laisse un résidu de « matière noire ».

Comme c'est un milieu contenant les carbonates de calcium et de magnésium qui est le plus favorable au développement de bactéries nitrifiantes, je me suis servi, pour mes essais, de combinaisons de ces métaux avec l'humus. Dans ce but, l'extrait ammoniacal provenant d'un sol a été précipité par des solutions chaudes de gypse et de sulfate de magnésium ; la combinaison, qui se dépose très lentement, a été lavée par décantation plusieurs fois avec une solution de gypse, et recueillie finalement sur un filtre en toile. Les lavages au gypse ont été continués jusqu'à ce que la liqueur filtrée fût presqu'incolore. Le précipité est alors séché à 100° ; il diminue considérablement de volume et constitue une masse dure, brillante, fragile, à cassure conchoïdale. Voici la composition de deux précipités ainsi obtenus, deux sols différents ayant servi de point de départ.

Sol de West Barkley. — Sol riche en chaux, contenant plus de 2 $^0/_0$ de « matière noire » :

Humate de calcium et de magnésium

Eau	17,95 $^0/_0$	
Cendres	14,34 »	
Matière organique	67,71 »	
Azote	3,06 »	(calculé sur matière orgrnique)

Sol de Redwood. — Sol sablonneux :

Humate de calcium et de magnésium

Eau	17,80 $^0/_0$
Cendres	15,37 »
Matière organique	68,57 »
Azote	4,01 »

Dans ce dernier cas, les cendres ont été solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, en laissant un résidu blanc insignifiant. Elles avaient la composition suivante :

Chaux	47.07 $^0/_0$
Magnésie	13,65 »
Acide phosphorique	6,15 »
Potasse	quantité non négligeable

C'est l'humus provenant du sol de Redwood qui a été employé pour les essais de nitrification, par suite de sa teneur plus forte en azote. 28 grammes d'humate = 22,8816 de matière sèche contenant 0,767 gr. d'azote ont été mélangés, dans un vase approprié, avec 2 kilogrammes de sable de dunes. Ce sable a été préalablement calciné et débarrassé des nitrates par des lavages à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau distillée.

La matière destinée aux inoculations a été préparée à l'aide d'un sol provenant de la station expérimentale de la Californie méridionale et contenant 1 560-12 280 livres de sels alcalins par acre, jusqu'à une profondeur de 1 pied ; plus de 23 $^0/_0$ de ces sels sont constitués par des nitrates = 0,062 $^0/_0$ du sol proprement dit. Après avoir été débarrassé de ces nitrates, par lavages à l'eau distillée, le sol en question a été agité avec de l'eau, et la liqueur trouble obtenue a été filtrée à travers une toile Le mélange dont il est question plus haut a été imprégné avec le filtrat. La masse produite a été maintenue, pendant deux mois, à une température de 25° environ. Avec quelques rares interruptions, le sable a été humecté tous les jours, de manière que la teneur en eau libre fût de 2 $^0/_0$ environ ; il a été agité avec une baguette en verre, de manière à rester lâche et floconneux, ce qui facilite l'accès de

l'air. Après ce laps de temps, le sable humide a été bien intimement mélangé, et une portion en a été desséchée, pesée et traitée à l'eau. L'extrait aqueux obtenu, soumis au dosage colorimétrique de l'acide nitrique, avait accusé que 5,94 % d'azote humique avaient été nitrifiés.

Il est donc définitivement prouvé que la « matière noire » de Grandeau constitue une source directe d'azote, produit par nitrification. Il est également démontré que l'opinion émise par le professeur Hilgard est juste : à savoir qu'un humus riche en azote donnera, dans le même espace de temps, une quantité de nitrates plus forte qu'un humus pauvre en azote.

Dosage de l'humus (1). — La méthode décrite par Grandeau, pour doser l'humus, a été soumise à une étude approfondie, et tout particulièrement le dosage de l'azote dans l'humus. Voici en quoi consiste cette méthode.

Deux prises d'essai, de 5 ou de 10 grammes chacune, sont traitées, sur des filtres spéciaux, par l'acide chlorhydrique à 1 %, qui a pour but de dissoudre la chaux et la magnésie.

Lorsque ces corps sont complètement éliminés, on déplace l'acide chlorhydrique par l'eau. On bouche alors les entonnoirs contenant les sols lavés, et l'un d'eux est traité par l'ammoniaque à 6 %, en vue du dosage de l'humus par évaporation, tandis qu'on fait agir sur l'autre la soude caustique à 4 %, en vue du dosage subséquent de l'azote. Dans les deux cas, le réactif reste en contact avec la substance pendant quelques heures ; on débouche alors les entonnoirs, on laisse s'écouler les liqueurs alcalines, et on répète le même traitement jusqu'à ce que les filtrats soient incolores. Les solutions sont portées à 1 litre, et on en prélève une partie aliquote pour les dosages. La solution ammoniacale est évaporée dans une capsule de platine tarée, le résidu est desséché à 100°, pesé, incinéré et repesé : la perte de poids représente la quantité d'humus.

La solution sodique est traitée par l'acide sulfurique et l'oxyde mercurique, en vue du dosage de l'azote par le procédé ordinaire. La quantité d'azote en unités pour cent, trouvée dans l'extrait sodique, est rapportée à la quantité d'humus en unités pour cent, déterminée dans l'extrait ammoniacal, pour qu'on puisse obtenir la quantité d'azote en unités pour cent que renferme l'humus.

J'ai eu en vue de rechercher s'il est vrai que les deux extraits renferment les mêmes proportions d'humus et d'azote, c'est-à-dire les mêmes substances. Dans ce but, deux sols différents, A et B, ont été soumis aux traitements décrits. Voici les résultats obtenus :

Azote organique contenu dans 100 centim. cubes de solution ammoniacale. . .	5,33 milligrammes
Azote organique contenu dans 100 centim. cubes de solution sodique	8,23 »

Ces résultats sont importants, en ce sens qu'ils prouvent que la solution sodique extrait plus d'azote que la solution ammoniacale.

Vu l'impossibilité de doser la matière organique dans la solution sodique neutralisée, c'est-à-dire par évaporation de la solution et calcination du résidu — la forte quantité de sels sodiques empêche la calcination —, j'ai essayé de déterminer, en précipitant l'humus, la quantité et la qualité de substances humiques dans les deux extraits. Pour déterminer lequel des différents réactifs examinés précipite l'humus le plus complètement, j'ai traité l'extrait ammoniacal provenant du sol B avec des solutions de sulfate de cuivre, de sulfate de magnésium et avec l'acide chlorhydrique. Avant d'ajouter les solutions salines, j'ai débarrassé l'extrait humique de l'ammoniaque non combiné, en le faisant bouillir. Les précipités ont été lavés à l'eau bouillante, dans laquelle l'humate de magnésium est plus aisément soluble, tandis que le filtrat provenant de l'humate de cuivre était parfaitement clair et presqu'incolore. Les précipités produits par l'acide chlorhydrique ont été lavés à l'acide chlorhydrique à 2 %, jusqu'à obtenir 500 centimètres cubes de liqueur de lavage. Tous les précipités ont été exempts d'ammoniaque, et il a été tenu compte de la proportion d'azote contenue dans les filtres ; enfin, toutes les précipitations ont été opérées avec la même quantité d'extrait ammoniacal.

	Précipitants employés		
	$CuSO^4$ %	$MgSO^4$ %	HCl^4 %
Matière organique calculée sur matière organique totale des extraits . . .	89,16	65,16	85,21
Azote des précipités calculé sur matière organique des précipités	»	4,48	4,93
» » » sur azote organique total de l'extrait	»	»	88,24
Cendres des précipités.	23,40	14,60	5,21

Ces résultats montrent que le sulfate de magnésium ne se prête guère à un emploi comme précipitant, tandis que le sulfate de cuivre précipite très complètement les substances humiques. L'acide chlorhydrique a à peu près le même effet que le sulfate de cuivre, et ce réactif peut être ajouté à l'extrait, saus qu'il soit nécessaire d'éliminer au préalable l'ammoniaque qui se forme facilement; c'est pour cette raison qu'il a été employé dans les essais décrits plus haut.

La précipitation par l'acide chlorhydrique de l'humus dans l'extrait ammoniacal et l'extrait sodique provenant des sols A et B avait donné les résultats suivants :

(1) Dans cette notice, le terme humus désigne la « matière noire » de Grandeau.

		Acides humiques précipités	Matière organique des acides humiques	Azote des précipités calculé sur	
				Matière organique des précipités	Azote organique total de l'extrait
Sol A	cent. cubes	grammes	grammes	%	%
Solution ammoniacale	200	0,1127	0,2110	5,84	54,78
» sodique	200	0,1495	0,1490	3,75	22,78
Sol B					
Solution ammoniacale	300	0,0299	0,0233	»	»
» sodique	300	0,0103	0,0077	»	»

On voit donc que les substances humiques de ces deux sols se comportent très différemment vis-à-vis de l'ammoniaque et de la soude.

Matière organique dans l'extrait sodique. — Pour déterminer approximativement la teneur en azote et en matière organique de l'extrait sodique, je me suis servi, pour l'extraction, d'une solution plus faible, dont le pouvoir dissolvant, il est vrai, peut être différent. 140 grammes de sol B, soumis, au préalable, à l'action extractive de l'acide chlorhydrique et de l'eau (250 centimètres cubes de cette dernière renfermaient 0,0133 gr. de matière organique, ont été traités, pendant 12 heures, par une solution sodique à 1 % et lavés avec une solution de soude à 0,25 %, jusqu'à ce qu'on eût obtenu 1 litre de filtrat. 50 centimètres cubes en ont été évaporés, le résidu a été incinéré, arrosé d'une solution de carbonate d'ammonium, ponr transformer la chaux et la magnésie en carbonates insolubles ; l'excès de réactif a été chassé par évaporation et le résidu a été légèrement calciné. Les cendres ont été lessivées avec l'eau, et on a déterminé par titrage la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la soude. D'autre part, 50 centimètres cubes de solution sodique ont été évaporés en présence d'une même quantité d'acide sulfurique. Le résidu obtenu desséché, pesé, incinéré et repesé représente la matière organique. L'azote a été dosé dans une portion aliquote de liqueur.

Un essai parallèle a été fait avec 140 grammes du même sol qui ont été traités avec les mêmes quantités d'acide et avec l'ammoniaque à 6 %. L'extrait a été analysé de la manière ordinaire. Le résidu, exempt de cendres, contenait 5,88 % d'ammoniaque facilement formée.

		Matière organique	Azote organique calculé sur matière organique
	cent. cubes	grammes	%
Solution ammoniacale	50	0,0589	4,73
» sodique	50	0,0543	5,37

Ces chiffres ne permettent pas de tirer des conclusions certaines au point de vue de la teneur en matière humique soluble totale du sol. Il a été constaté que, dans les filtrats ammoniacaux obtenus à différentes époques de l'extraction (l'opération avait duré six jours), les quantités de matière organique avaient varié considérablement.

Solution ammoniacale provenant du sol de la station expérimentale de la Californie du Sud

	Azote organique (1)	Ammoniaque combinée (2)
	%	%
Filtrat des quatre premières heures	4,90	6,75
» du septième et du huitième jour . .	9,35	7,26

Il est vraisemblable que les substances humiques pauvres en azote se dissolvent facilement dans l'ammoniaque, et constituent, par conséquent, la principale portion du premier extrait, tandis que les substances plus riches en azote sont moins solubles et nécessitent un contact plus prolongé avec l'ammoniaque, mais elles sont plus rapidement dissoutes par la soude.

Conclusions. — 1. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'eau, une certaine quantité d'humus, variable avec les différents sols, échappe à l'action extractive de l'ammoniaque.

2. La teneur en azote de l'extrait sodique, différente de la teneur de l'extrait ammoniacal, ne peut être rapportée à la teneur en matière organique de ce dernier.

3. Il doit être tenu compte, dans le dosage de la matière organique et de l'azote dans l'extrait ammoniacal, de la quantité d'ammoniaque combinée, comme il a été indiqué à propos du sol A.

Il est donc évident que les quantités d'humus déterminées jusqu'ici sont trop élevées, parce que l'ammoniaque combinée, constituant environ 5 % de cendres exemptes d'humate d'ammonium, a été

(1) Calculé sur matière organique contenue dans la solution.
(2) Calculé sur humates d'ammonium exempts de cendres.

faussement calculée comme matière organique. De plus, si tous les sols se comportent comme le sol A, dont la sonde enlève environ une fois et demie autant d'azote que l'ammoniaque, les quantités d'azote contenues dans l'humus, déterminées jusqu'ici, sont trop élevées, même si on les rapporte à la matière organique et à l'ammoniaque combinée.

4. La question de savoir si c'est l'ammoniaque ou la soude qui convient le mieux pour dissoudre l'humus n'est pas encore résolue, l'humus étant considéré comme la totalité des substances organiques, décomposées ou non, qui sont directement assimilables par les plantes.

5. Il reste à déterminer aussi si l'ammoniaque employée se combine aux substances humiques, pour donner naissance, pendant la digestion ou l'évaporation, à des combinaisons amidées.

Contribution à l'étude des solutions sulfuriques résiduelles de l'épuration des pétroles et à leur emploi dans la fabrication des superphosphates

Par **M. H. Mennicke**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*. 9 octobre 1900)

On a proposé bien des procédés pour utiliser industriellement l'acide sulfurique après qu'on l'a employé à purifier les huiles minérales [1]. On a fait aussi beaucoup d'essais, donné beaucoup de méthodes pour récupérer et traiter les composés absorbés par l'acide. Là où l'on ne peut déverser dans les fleuves ces solutions acides, ni leur enlever leur nocivité en les neutralisant préalablement, les frais de traitement constituent une perte sèche. Aussi cherche-t on le moyen d'évacuer ou d'utiliser ces produits résiduels avec les moindres frais possibles. M. Wischin a déjà étudié les divers procédés proposés. Citons cependant un brevet tout récent de Helmers [2] sur la préparation des acides sulfonés et de leurs sels des métaux alcalino-terreux et lourds qui se forment par action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales et les hydrocarbures analogues. Ces composés contiennent le soufre à l'état sulfitique et agissent comme des corps réducteurs. Wedge [3] a indiqué un procédé intéressant de concentration des solutions acides résiduelles. Markownikoff [4] a publié des recherches d'une haute valeur scientifique traitant de l'action de l'acide sulfurique servant à la purification des huiles sur le mélange des hydrocarbures. Citons encore les études de De Brahn, de Wischin [5] et De Charitschkoff [6] sur les combinaisons cycliques qu'ou rencontre dans les huiles minérales. Kupzis [7]. dans un travail intitulé : « Naphtagift, seine chemische Natur und Wirkung auf Fische, Kalt und Warmblütler », a montré qu'indépendamment de leur action nuisible sur les poissons, les solutions résiduelles sont dangereuses à laisser écouler dans les fleuves ; elles possèdent des propriétés toxiques dues aux bases azotées qu'elles renferment.

Comme on le sait, durant le raffinage, l'acide sulfurique forme des sels avec les composés basiques (bases pyridiques) et des éthers ou des acides sulfoniques avec les hydrocarbures aromatiques non saturés et terpéniques ; il entraîne les composés asphaltiques et cause des polymérisations, des réactions d'oxydation et de réduction, comme le prouve le dégagement d'acide sulfureux au cours de cette opération. On obtient donc un liquide qui contient divers hydrocarbures [8], des sulfones, des acides sulfoniques, des composés asphaltiques, des bitumes et des bases azotées. On a bien pu déceler, dans le goudron qu'on sépare de l'acide tel ou tel de ces composés, mais la composition quantitative n'en a pas encore pu être établie. La nature et la proportion des hydrocarbures absorbés varie toujours entre certaines limites, même lorsqu'on traite toujours le même pétrole ; elles dépendent aussi beaucoup de la quantité d'acide employée pour le raffinage. Les liquides résiduels renferment une forte proportion de ces corps en solution ; on peut effectuer la séparation par dilution. L'acide employé est à 66° Bé, on se sert aussi d'acide sulfurique fumant. Au cours du raffinage, l'acide se dilue beaucoup et devient noir. Le soufre contenu dans le pétrole brut à l'état de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré, de sulfure d'alcoyles et de corps thiophéniques, n'est pas tout entier absorbé par l'acide. On doit l'éliminer d'une façon spéciale, par de l'oxyde de cuivre, par exemple. Le raffinage des pétroles lampants fournit les plus grandes quantités d'acide résiduel, celui de la benzine représente 1/10 de la production totale, celui des huiles de graissage 1/3. L'acide que nous considérerons spécialement ici est celui qui provient des deux premières opérations. Le naphte traité provenait d'Amérique. L'acide, après emploi, était brun-rouge ou noir, il sentait fortement l'acide sulfureux et était sillonné de raies d'un jaune brun. Au bout de 48 heures, il laissait déposer un précipité cristallin de couleur jaune. A la surface il se formait une faible couche jaune rougeâtre d'une huile à odeur de benzine et de naphte. Des corpuscules jaunes et cristallins restaient encore en suspension au sein du liquide. La densité était de 55,25° Bé. à 20°. L'acide primitif titrait 66° Bé. En diluant le liquide dans son double volume d'eau, le goudron huileux ne s'en séparait pas complètement ; en diluant dans 9 fois son volume, la séparation était, par contre, complète. Le goudron, au bout de deux jours de repos, adhérait fortement aux parois du récipient et s'était, en quelque sorte, résinifié. Ce goudron était d'un rouge brun intense. Lorsqu'on diluait le liquide il se répandait une odeur d'isonitrile ; il se séparait du soufre, la couleur virait au vert en même temps qu'il se formait nettement un dépôt jaune brun. Cette séparation est encore plus nette

(1) *Zeits., für angew, Chem.* 1900, p. 507 ; *ibid.*, Heinrici, 1898, p. 525. — (2) D. R. P., 112630.
(3) *Zeits, für angew, Chem.*, 1899, 602. — (4) *Chem. Revue*, 1899, 39, 58. — (5) *Chem. Zéit.*, 1899, 316.
(6) *Chem. Rev.*, 1899, 198. — (7) *Chem. Zeit.*, Rep., 1900, 211. — (8) Naphtènes, acétylène, oléfines.

quand on neutralise avec un alcali en même temps qu'on dilue l'acide; la solution se trouble en même temps que du soufre reste en suspension et il se dégage une odeur agréable d'essence de thym. Puis le liquide s'éclaircit, un dépôt floconneux, jaune et léger, se rassemble à la surface avec une masse goudronneuse de consistance huileuse. Quand on ne fait que diluer l'acide, on peut sentir, mais plus faiblement, cette odeur d'huiles essentielles à côté de celle de l'acide sulfureux. On peut aussi séparer ces hydrocarbures aromatiques à l'état de gouttelettes huileuses jaunes en distillant avec la vapeur d'eau. Par contre, l'extraction au benzène, à l'alcool, etc., ne donne aucun résultat, il ne reste jamais qu'un résidu jaune et huileux après qu'on a évaporé le dissolvant. De même la distillation fractionnée ne donne rien.

La masse goudronneuse peut, après un repos un peu long, être facilement et presque complètement séparée de l'acide. Mais le liquide fortement dilué n'est pas encore complètement exempt de matières organiques; néanmoins leur proportion est si faible qu'après concentration l'acide peut être employé à n'importe quel but. Le fer n'existe qu'en traces. Si l'on ajoute à l'acide dilué et purifié de l'acide nitrique, il se produit une coloration rougeâtre. Il subsiste dans le liquide acide des acides ichthyolsulfoniques et des composés analogues en plus ou moins forte proportion suivant le degré de dilution que l'on a atteint [1].

Entre 0° et 4°, les solutions acides résiduelles à 55° Bé cristallisent et font le plus souvent éclater les ballons qui les renferment. La cristallisation ne commence cependant qu'après un assez long refroidissement ; la fusion a lieu assez difficilement, ordinairement vers + 48°. Je n'ai pas étudié la composition chimique de la masse cristalline, elle semble consister en un monohydrate de l'acide sulfurique $H^2SO^4 + H^2O = SO(OH)^4$, l'acide tétrahydroxylsulfurique Le fait de la cristallisation est étonnant à cette concentration.

Je dirai encore que la proportion du pétrole américain brut absorbée par l'acide sulfurique est de 0, 79 %.

Si l'on traite le liquide acide non dilué par de petites quantités de chaux éteinte, il se dégage tout d'abord des vapeurs blanches et denses, très toxiques. Au voisinage du point de saturation il se forme brusquement une masse noire, analogue à de l'asphalte. Celle-ci, traitée par de l'eau et un excès de chaux, dégage des vapeurs jaune rougeâtre et fournit un goudron très noir ; ces vapeurs ont aussi une odeur désagréable. Les solutions qu'on obtient dans la solubilisation des phosphates riches en craie et en gypse présentent les mêmes particularités. L'odeur de ces vapeurs provient, fort probablement, des bases pyridiques libres des combinaisons thiophéniques qu'elles renferment. Leur action sur les végétaux est très nuisible. Il en est de même des gaz et vapeurs qui se forment durant la solubilisation de tous les phosphates bruts. En outre, pendant la réaction, le phosphate prend une belle coloration rouge, comme on l'a souvent remarqué.

En ce qui concerne l'application de l'acide résiduel purifié à la fabrication des superphosphates, il n'a encore été rien fait, à ma connaissance. Il faut tout d'abord savoir si les liquides résiduels peuvent être employés directement, ou si (et dans quelle mesure) il faut d'abord les purifier. Evidemment, suivant les propriétés de l'acide, la purification et la mise en œuvre en seront différentes. Souvent les fabriques d'huiles minérales utilisent elles-mêmes leur acide résiduel. Elles le purifient pour s'en servir de nouveau au raffinage des pétroles ou solubilisent, d'une façon très primitive, des phosphates, de la poudre d'os, etc. Je citerai un cas de ce genre qui m'est connu ; il s'agit de la solubilisation de phosphate. Le produit est gris noirâtre, le travail irrégulier, le phosphate grumeleux, difficile à répandre également, mais fortement solubilisé. L'acide impur avait été employé en trop forte quantité, aussi le phosphate était-il humide. L'acide n'avait été dilué qu'à 52° Bé. sans subir d'autre manipulation. Le superphosphate obtenu sentait fortement le goudron et l'acide sulfureux. La solution aqueuse était jaunâtre ; par neutralisation, elle devenait huileuse et jaune, par acidification vert jaune et limpide. Quand on ajoutait un excès d'alcali, il se séparait une huile jaunâtre qui se rassemblait complètement par dilution avec de l'eau. Au repos il se formait un précipité jaune-rougeâtre. En solution de citrate ammoniacal, le phosphate se comportait d'une façon normale. De même la précipitation de l'acide phosphorique soluble au moyen de la mixture magnésienne se fait régulièrement ; dans ces cas il n'existe donc pas d'influence perturbatrice. Avec des appareils moins primitifs on obtiendrait, sans nul doute, un superphosphate mieux solubilisé et plus facile à épandre. Comme il n'y a que très peu de fer, il n'y a pas lieu de se préoccuper de ce point.

En ce qui concerne l'exemple dont je parle, je n'ai pas entendu dire qu'on se plaignît du superphosphate ainsi préparé, en particulier qu'on trouvât que les impuretés organiques qu'il renferme exerçassent une influence fâcheuse sur les cultures.

Du reste, pour les fabriques d'huiles minérales qui n'ont que de temps à autre à préparer des superphosphates, qui ne le font, par exemple, que sur la demande de leurs voisins, il n'y a pas lieu de préparer spécialement et de purifier leur acide sulfurique. La solubilisation doit, en tous cas, être faite en appareils fermés.

Les conditions sont différentes pour la grande industrie. La fabrication ne devient possible qu'avec des appareils fonctionnant bien. Les gaz dégagés doivent passer dans de bons condenseurs. A côté de la facilité d'épandage du produit, il faut tenir compte de son aspect et de son odeur. On doit donc, pour les grandes installations, conseiller la purification préliminaire de l'acide. Dans ce but, on laisse l'acide reposer quelques temps en vidange et on sépare la couche huileuse. Puis on le dilue à 32-36° Bé, et on le laisse de nouveau reposer Les composés organiques se séparent, comme nous l'avons vu, sous forme d'un goudron qu'on élimine facilement Par évaporation dans des appareils convenables on ramène ensuite l'acide à 50-55° Bé. Il y a évidemment une perte d'acide qui est transformé en SO^2 par

(1) Cf. D. R. P., 112630.

les matières organiques ; on s'en convainc facilement par l'odeur qui s'en dégage. Cet acide est très propre à la solubilisation des phosphates.

C'est au dégagement de vapeurs et de gaz toxiques dans les manipulations avec l'acide résiduel qu'est due l'interdiction aux fabriques d'huiles minérales de l'utiliser en cuves ouvertes. Il faudrait tenir compte aussi, quand on emploie l'acide impur, de l'odeur désagréable qui se produit quand on sort le superphosphate des chambres, pendant le séchage, le magasinage, etc. On peut cependant supprimer cet inconvénient. J'ai moi-même fabriqué en cuve ouverte du superphosphate avec de l'acide impur simplement dilué à 52° Bé. Le mélange était fait en parties égales. Pendant la dilution il ne s'était pas formé de goudron. On laissait l'opération se faire d'elle-même jusqu'à ce que la solubilisation fût complète. La teneur en acide phosphorique soluble du produit était de 12 %.

Il est essentiel de rassembler des expériences qui permettent de décider si les composés organiques qui se trouvent dans l'acide et qui passent dans le superphosphate peuvent être nuisibles à la végétation.

Comme je l'ai dit, je n'ai pas reçu de plaintes sur ce point ; d'un autre côté, l'acide ne serait réellement utilisable qu'après purification.

Sur l'utilisation des gaz fluorés dans la fabrication des superphosphates

Par **M. C. Elschner**

(*Chemiker-Zeitung*, 1900, p. 795.)

Depuis quelques années des instructions ont été données aux inspecteurs d'usines pour qu'ils interdisent de dégager directement dans l'air, par les cheminées, les gaz fluorés qui se dégagent lors de la solubilisation des phosphates. Dans un grand nombre de fabriques d'engrais, on a installé des appareils de condensation à vaporisage d'eau pour retenir l'acide fluosicilique. On emploie avec succès des chambres en bois goudronné, de 5 à 6 mètres de haut, de 5 à 6 mètres de long et de 1 à 5 mètres de large, divisées en cinq compartiments, suivant leur longueur, par des cloisons. Ces cloisons sont munies d'ouvertures percées en chicane, tantôt en haut, tantôt en bas, de sorte que le courant gazeux est forcé de parcourir en entier chaque compartiment. Des appareils de Körting, en caoutchouc durci, placés dans chaque compartiment, lancent de l'eau en pluie fine, en sens inverse du courant gazeux. Sous l'action de l'eau, le fluorure de silicium se transforme en acide fluosilicique qui est absorbé et en silice gélatineuse. Le courant gazeux, presque totalement purifié de ses composants acides est alors évacué par la cheminée. On dirige le liquide fortement acide qui s'est rassemblé sur le fond de la chambre dans un ou plusieurs bacs au moyen de larges tuyaux de plomb. On peut se borner, pour satisfaire aux prescriptions, à neutraliser le liquide par de la chaux et faire écouler la liqueur trouble obtenue. Si l'on veut traiter spécialement ces solutions, il est préférable de séparer des autres les liquides beaucoup plus concentrés qui proviennent du premier et du second compartiments ; ceux-ci titrent jusqu'à 10° et 12° Bé. On peut traiter à part la solution des compartiments 3 à 5, ou, si sa teneur est trop faible, la traiter par la chaux et l'évacuer.

Pour transformer la solution en fluosilicate de soude, on la traite, après filtration, par la quantité voulue d'un sel de soude, — une solution à 10 % de sel marin, par exemple — on laisse reposer, on lave le précipité par décantation, on exprime au filtre-presse et on sèche. On arrive à séparer complètement le précipité et a obtenir un produit pur en employant un excès de chlorure de sodium et en agitant constamment le mélange maintenu à 15°-25°.

Mais les débouchés du fluosilicate de soude ne sont pas considérables ; on a donc été forcé d'essayer de préparer d'autres composés à partir des gaz fluorés. On a d'abord pensé aux fluates de Kessler. Comme on le sait, ce sont des solutions de fluosilicate de magnésium et de fluosilicate d'aluminium, employées pour le durcissement des pierres calcaires.

Récemment on s'est aussi occupé de l'action antiseptique de l'acide fluosilicique et on l'a recommandé, entre autres, pour conserver les engrais. De fait, cet acide semble être beaucoup plus efficace que le plâtre, le superphosphate de chaux ou la kaïnite pour la conservation du fumier et pour éviter les pertes d'azote. En tous cas l'action dénitrifiante de certaines bactéries est enrayée. Ce qui, par contre, empêche l'emploi de l'acide fluosilicique aqueux de se répandre, c'est qu'en général les agriculteurs n'aiment pas à voir chez eux des « bouteilles d'acide ».

On a bien tenté de faire absorber l'acide par des terres à infusoires ou de la tourbe ; mais ces produits n'ont guère de vogue.

Un brevet a été pris tout dernièrement pour un agent conservateur du fumier : deux composés pulvérulents qui doivent être employés ensemble. L'un est préparé en faisant absorber jusqu'à refus de l'acide sulfurique par un composé poreux en poudre ; on fabrique l'autre en incorporant à de l'argile broyée la solution d'acide fluosilicique qu'on retire des compartiments 1 et 2 des chambres d'absorption. La plus grande partie de l'acide se combine aux bases contenues dans l'argile. Pour conserver le fumier, on y répand une ou deux poignées de chaque poudre ; par leur mélange elles donnent de l'acide fluosilicique libre qui agit comme antiseptique. Ce procédé constitue, en somme, un progrès ; il reste à savoir à quel prix ces produits seront livrés par les fabricants. Le second de ces composés pourrait être préparé plus économiquement en faisant passer sur de la chaux les gaz sortant des cuves d'œuvre, agitant le mélange et séchant la masse obtenue. Au lieu d'acide sulfurique incorporé dans une masse poreuse on pourrait aussi employer avec avantage du bisulfate pulvérisé. On obtiendrait ainsi un agent antiseptique plus concentré.

VARIA

La loi de compressibilité des liquides [1]

Par **M. le Prof. Dr O. Tumlirz**

(*Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe*, vol. CIX, série II *a*)

J'ai constaté que les phénomènes de compression des liquides se laissent représenter par une loi très simple et, avant tout, je vais montrer la voie que j'ai suivie pour aboutir à cette conclusion. La formule de Van der Waals est représentée par l'équation

$$(1) \qquad \left(p + \frac{C}{v^2}\right)(v - a) = RT.$$

Dans cette formule, a, C et R sont des constantes, p est la pression, v le volume spécifique et T la température absolue. Lorsqu'une vapeur est très diluée, on peut négliger le nombre $\frac{C}{v^2}$ et remplacer l'équation (1) par l'équation

$$(2) \qquad p(v - a) = RT$$

Une vapeur qui obéit à cette équation possède la propriété suivante.

Dans le cas d'une dilatation isothermique réversible, la chaleur venant du dehors a la même grandeur que le travail émis au dehors ; et réciproquement, dans le cas d'une compression isothermique réversible, la chaleur émise au dehors a la même grandeur que le travail venant du dehors. Or, cette propriété indique qu'une vapeur de ce genre n'a pas de travail interne, elle n'a pas, par conséquent, de forces internes ; elle constitue en d'autres termes, un gaz parfait.

Il résulte de l'équation (2) que

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{(v-a)^2}{RT}$$

et

$$(3) \qquad \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{(v-a)^2}{RTv}$$

A mesure que la dilution du gaz augmente, la grandeur a s'efface de plus en plus devant le volume spécifique v, de sorte que l'équation (2) se rapproche de plus en plus de la loi de Mariotte-Gay-Lussac

$$(4) \qquad pv = RT \quad .$$

Lorsque v représente le volume, en mètres cubes, de 1 kilogramme de substance examinée, et que nous exprimons p en kilogrammes par mètre carré, la constante R de la loi de Mariotte-Gay-Lussac possède la valeur suivante :

$$R = \frac{845{,}224}{m},$$

formule dans laquelle m désigne le poids moléculaire. En mettant cette valeur de R dans l'équation (3 nous aurons

$$(5) \qquad -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = \frac{m}{845{,}224}\,\frac{(v-a)^2}{Tv}.$$

En exprimant la pression p en atmosphères, il faut multiplier le second membre de l'équation (5) par le nombre 10333, ce qui fournit

$$\text{I} \qquad -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = 12{,}225m\,\frac{(v-a)^2}{Tv}.$$

A côté de cette relation, nous allons en dériver une seconde. Lorsque le gaz parfait, pour lequel l'équation (2) constitue l'équation d'équilibre, est comprimé à température constante et que son volume spécifique est v_1, à une pression p_1, au début, et v_n à la pression p_n, à la fin, il suit de l'équation (2) que

$$\frac{1}{v_n - a} - \frac{1}{v_1 - a} = \frac{p_n - p_1}{RT}$$

ou bien

$$v_1 - v_n = \frac{(p_n - p_1)(v_1 - a)}{RT}(v_n - a).$$

(1) Nous donnons la traduction de ce mémoire de physique en raison de l'intérêt qu'il présente au point de vue de la vérification de la loi d'Avogadro (*Note de la Rédaction*).

En y introduisant, comme plus haut, le poids moléculaire m et exprimant la pression en atmosphères, on aura

$$\text{II} \qquad v_1 - v_n = 12{,}225m \frac{(p_n - p_1)(v_1 - a)}{T}(v_n - a)$$

Pour calculer v_n à l'aide de cette équation, on pose

$$12{,}225m \frac{(p_n - p_1)\, v_1 - a)}{T} = A_n$$

et on obtient

$$\text{IIa} \qquad v_n = \frac{v_1 + aA_n}{1 + A_n}.$$

En recherchant si les formule I et II sont susceptibles de grands écarts, lorsqu'on fait intervenir les valeurs admises pour les liquides, j'ai constaté, à ma bien grande surprise, *que ces formules* I *et* II *expriment complètement les conditions de compressibilité des liquides compressibles, la constante* a *étant convenablement choisie.* Dans les tableaux suivants, β désigne le coefficient de compressibilité, coefficient qui est construit selon les déterminations expérimentales, d'après le type

$$\beta = \frac{v_1 - v_2}{v_1(p_2 - p_1)},$$

les pressions limites p_1 et p_2 étant exprimées en atmosphères.

La formule I indique le coefficient de compressibilité « calculé ». Dans ce calcul, on substitue à m le poids moléculaire, à T la température absolue et à v le volume, en mètres cubes, qu'occupe, à la température ambiante et à la pression initiale, 1 kilogramme de substance. A l'aide de la formule II, on a calculé les compressions qu'Amagat avait exécutées pour l'eau et l'éther, jusqu'à 3 000 atmosphères, et que Barus avait opérées pour l'alcool éthylique, jusqu'à 400 atmosphères. Cette même formule II permet aussi de voir l'importance de la constante a.

Plus p_n est grand, plus v_n devient petit ; lorsque p_n croît à l'infini, v_n se rapproche de la valeur limite a.

Dès lors, a *est le volume, exprimé en mètres cubes, qu'occupe* 1 *kilogramme de liquide, à une pression infiniment grande.*

Eau

$$m = 18\,;\ a = 0{,}00075295.$$

La première colonne du tableau ci-dessous indique la température t en degrés centigrades; la deuxième, le volume spécifique v ; la troisième, les coefficients de compressibilité, déterminés par Grassi au moyen des appareils de Regnault, et la quatrième les coefficients de compressibilité calculés à l'aide de la formule I

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé
0,0	0,00100013	50,3	49,5
1,5	0,00100005	51,5	49,2
4,8	0,00100000	49,9	48,6
10,1	0,00100028	48,0	47,8
13,4	0,00100064	47,7	47,4
18,0	0,00100137	46,2	46,9
25,0	0,00100293	45,6	46,3
34,5	0,00100580	45,3	45,7
43,0	0,00100890	44,2	45,5
53,0	0,00101344	44,1	45,4
60,0	0,00101697		45,5
70,0	0,00102260		45,9
80,0	0,00102890		46,4
90,0	0,00103574		47,1
100,0	0,00104315		47,9

Les valeurs trouvées par Grassi n'embrassent que 53°. Elles manifestent un maximum entre 0 et 4°, fait qui n'a été confirmé par aucun autre observateur. D'après la formule, les coefficients de compressibilité diminuent continuellement jusqu'à 53°, et il en est de même dans les essais de Grassi, mais ils atteignent un minimum entre 53 et 60°, pour augmenter de nouveau, à partir de là. Ce fait corrobore les observations de Pagliani et Vicentini qui avaient constaté un minimum à 62°.

Le tableau suivant rend compte des essais d'Amagat (1).

Tous ces essais avaient été faits à la même température, c'est-à-dire à 17°,6 C. La première colonne renferme les pressions limites, la deuxième les coefficients de compressibilité dérivés des changements de volume. Comme ces changements ne sont pas indiqués directement, je les ai reconstitués à l'aide des coefficients de compressibilité, et j'ai réuni, dans la troisième colonne, sous « v observé », les

(1) *Comptes rendus*, 103, p. 429-432 (1886).

volumes observés aux pressions limites supérieures. Ayant ensuite eu recours aux formules II et II a, j'ai obtenu, par le calcul, les valeurs réunies dans la quatrième colonne, sous « v calculé ».

$$t = 17{,}6°C ; v = 0{,}00100130 1$$

Pressions limites atmosphères	$\beta \times 10^6$	v observé	v calculé
1 — 262	42,9	0,00099009	0,00098962
262 — 805	37,9	0,00096971	0,00096850
805 — 1 334	33,2	0,00095268	0,00095130
1 334 — 1 784	30,2	0,00093973	0,00093866
1 784 — 2 202	27,6	0,00092889	0,00092832
2 202 — 2 590	25,7	0,00091963	0,00091970
2 590 — 2 981	23,8	0,00091107	0,00091178

On le voit, le calcul et l'observation sont parfaitement concordants. Nos formules I et II rendent donc très bien compte, sous tous les rapports, des conditions de compression de l'eau.

Sulfure de carbone

$$m = 76 ; a = 0{,}00064052$$

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé	Observateurs
0	0,00077388	78,0	78,1	Colladon et Sturm
3,3	0,00077680	80,4	80,3	Röntgen
15,6	0,00078795	87,2	88,7	Amagat
18,05	0,00079022	89,5	90,4	Röntgen
100	0,00088748	174	171	Amagat

Ici aussi, la concordance entre le calcul et l'observation est très bonne.

Mercure

$$m = 200 ; a = 0{,}000067976$$

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé	Observateurs
0°	0,000073553	3,737	3,787	G. de Metz
19,38	0,000073812	3,908	3,859	»

Alcool éthylique

Les essais les plus complets sur la compressibilité de l'alcool éthylique sont dûs à C. Barus (1). Cet auteur avait déterminé la longueur de la colonne alcoolique aux températures de 28, 65, 100, 185, 310° et aux pressions de 150, 200, 300, 400 atmosphères. Selon Mendelejeff, le volume spécifique est de 0,0012778, à 28° et à la pression d'une atmosphère.

Connaissant le volume spécifique à 28° et à la pression de 150 atmosphères, on peut calculer, à l'aide de la table de Barus, les volumes spécifiques pour toutes les températures et toutes les pressions dont il a été question plus haut.

Pour contrôler nos formules, au moyen de ces résultats, nous avons admis $a = 0{,}0010060$. Dès lors, en vertu de la formule II, le volume spécifique à 28° et à la pression de 150 atmosphères sera de 0,0012587. Il résulte encore des essais de Barus que les volumes spécifiques ont, à la pression de 150 atmosphères et aux températures de 65, 100, 185, 310°, les valeurs respectives suivantes :

$t =$	28°	65°	100°	185°	310°
$v =$	0,0012587	0,0013028	0,0013682	0,0015470	0,0028825

De plus, Barus avait aussi déterminé les changements de volume qui sont dûs à une augmentation de la pression à 200, 300 et 400 atmosphères, aux températures indiquées. Ces volumes sont réunis dans le tableau suivant, sous la rubrique « v observé ». D'autre part, j'ai calculé, à l'aide de la formule II, ces mêmes volumes, et les résultats obtenus sont réunis dans la quatrième colonne du tableau ci-dessous.

(1) *Sill. Journ.* (3), 39, p. 478-511, 1890. — *Wied. Beibl.*, 14, p. 1189-1191.

t	Pression en atmosphères	v observé	v calculé
28°	150	0,0012587	0,0012587
	200	0,0012533	0,0012529
	300	0,0012427	0,0012421
	400	0,0012333	0,0012321
65°	150	0,0013028	0,0013028
	200	0,0012956	0,0012957
	300	0,0012814	0,0012824
	400	0,0012701	0,0012702
100°	150	0,0013682	0,0013682
	200	0,0013567	0,0013586
	300	0,0013386	0,0013408
	400	0,0013229	0,0013248
185°	150	0,0015470	0,0015470
	200	0,0015223	0,0015296
	300	0,0014834	0,0014981
	400	0,0014523	0,0014701
310°	150	0,0028825	0,0028825
	200	0,0022743	0,0027270
	300	0,0019169	0,0024825
	400	8,0017755	0,0022987

Ce tableau montre que la concordance entre le calcul et l'observation est très satisfaisante jusqu'à 100°. A 185°, les écarts sont déjà assez notables, et à 310° notre loi n'est plus applicable. Il est vrai que la température de 310° est située bien au-dessus de la température critique (243°,6) de l'alcool éthylique.

Alcool méthylique

$m = 32$; $a = 0,0009532$

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé	Observateurs
2,75	0,0012602	107,5	105,9	Röntgen
14,7	0,0012776	104	111,8	Amagat
18,10	0,0012827	119,9	113,5	Röntgen
100	0,0014364	221	170,1	Amagat

Alcool amylique

$m = 88$; $a = 0,0010519$

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé	Observateurs
3,65	0,0012093	83,5	79,7	Röntgen
13,8	0,0012204	88,2	87,3	Amagat
17,75	0,0012247	90,5	90,2	Röntgen
99,0	0,0013221	154	159,7	Amagat

Alcool propylique

$m = 60$; $a = 0,0010197$

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé	Observateur
5,60	0,00122425	89,5	89,97	Röntgen
17,70	0,00123727	97,0	96,53	»

Ether éthylique

$m = 74$

Les essais les plus complets sur la compressibilité de l'éther éthylique sont dûs à G.-P. Crimaldi (1). Cet auteur avait déterminé les volumes qu'occupe l'éther éthylique aux pressions de 1, 9, 17 et

(1) *Atti dell' Acad. Gioenia di Sc. Natur. di Catania* (3), 18, p. 1-89 ; 1885. — *Wied. Beibl.*, 10, p. 473-476.

25 mètres de mercure et aux températures de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 degrés centigrades, et ces déterminations lui avaient permis de dériver les coefficients de compressibilité.

Dans le tableau suivant, les coefficients de compressibilité β se rapportent à une augmentation de pression d'une atmosphère et à une pression initiale de 9 mètres de mercure. Les valeurs de v appartiennent également à cette pression initiale.

En ce qui concerne la constante a, les essais de Grimaldi ne permettent pas de lui attribuer une valeur parfaitement constante; on obtient, au contraire, des valeurs qui diminuent quelque peu avec la température. Je me suis donc borné à mentionner les valeurs de a.

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	a
0	0,0013565	157	0,0011025
10	0,0013774	176	0,0011015
20	0,0013987	196	0,0011003
30	0,0014213	217	0,0010993
40	0,0014447	240	0,0010979
50	0,0014706	271	0,0010933
60	0,0014986	309	0,0010851
70	0,0015286	351	0,0010770
80	0,0015605	393	0,0010708
90	0,0015947	436	0,0010658
100	0,0016312	480	0,0010622

Amagat [1] avait exposé l'éther éthylique à 17°,4 C. à des pressions très fortes. J'ai soumis ces essais, de la même manière qu'Amagat avait fait pour l'eau, à la formule II et, dans ce but, j'ai admis que $a = 0{,}0011006$. La première colonne du tableau suivant renferme les pressions limites employées par Amagat, la deuxième contient les coefficients de compressibilité indiqués par cet auteur, la troisième est destinée aux volumes spécifiques aux limites supérieures, et dans la quatrième sont réunis les volumes spécifiques pour les mêmes pressions, volumes calculés à l'aide de la formule II.

Pressions limites en atmosphères	$\beta \times 10^6$ observé	v observé	v calculé
1-154	156	0,0013620	0,0013591
154-487	107	0,0013135	0,0013045
487-870	83	0,0012717	0,0012647
870-1243	63	0,0012418	0,0012384
1243-1623	51	0,0012177	0,0012192
1623-2002	45	0,0011969	0,0012046

La concordance entre les valeurs fournies par les essais et les valeurs obtenues par calcul est très satisfaisante.

Benzol

$$m = 78\,; \quad a = 0{,}0009577.$$

t	v	$\beta \times 10^6$ observé	$\beta \times 10^6$ calculé	Observateurs
5,95	0,0011201	83,0	80,5	Röntgen
15,4	0,0011328	87,1	89,5	Pagliano et Palazzo
16,0	0,0011336	90,0	90,1	Amagat
17,9	0,0011362	91,7	91,9	Röntgen
99,3	0,0012648	187,0	191,0	Amagat

Avec beaucoup d'autres liquides, les coefficients de compressibilité obtenus par divers observateurs présentent entre eux des écarts si grands que je me suis dispensé d'appliquer les formules I et II à ces liquides.

Avant de terminer, je crois devoir tirer encore une conclusion qui, me semble-t-il, présente quelque intérêt, au point de vue de la théorie moléculaire. Considérons deux vapeurs différentes à une température située au-dessous de leurs températures critiques et dans un état de dilution très forte. Si les deux vapeurs ont le même volume, la même tension et la même température, elles ont, d'après la loi d'Avogadro, le même nombre de molécules. M_1 et M_2 étant les quantités respectives des deux vapeurs, et m_1 et m_2 leurs poids moléculaires, nous pouvons poser :

$$M_1 = Km_1 \quad \text{et} \quad M_2 = Km_2,$$

K étant un facteur proportionnel. En supposant l'état des deux vapeurs modifié isothermiquement, c'est-à-dire en comprimant de plus en plus fortement ces vapeurs, les liquéfiant ensuite et augmentant

(1) *Comptes rendus*, 103, p. 429-432 (1886).

finalement la pression jusqu'à une valeur infiniment grande, nous obtenons deux volumes V_1 et V_2, pour lesquels existent les relations :

$$V'_1 = M_1 a_1 = K m_1 a_1 ; \quad V_2 = M_2 a_2 = K m_2 a_2$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{m_1 a_1}{m_2 a_2}.$$

Dans cette équation, a_1 et a_2 représentent les valeurs des constantes a (des formules I et II) pour les deux liquides. Comme les deux liquides renferment le même nombre des molécules, *les volumes moléculaires des deux liquides doivent se comporter comme* $m_1 a_1 : m_2 a_2$ *et les diamètres des molécules comme* $\sqrt[3]{m_1 a_1} : \sqrt[3]{m_2 a_2}$.

Dans le tableau suivant, la deuxième colonne renferme les valeurs pour la constante a, la troisième contient les poids moléculaires, la quatrième est réservée aux produits ma, et la cinquième aux valeurs $181 \sqrt[3]{ma}$. Les volumes moléculaires des liquides mentionnés se comportent comme les nombres de la quatrième colonne, et les diamètres des molécules comme les nombres de la cinquième colonne.

	a	m	ma	$181 \sqrt[3]{ma}$
Eau	0,00075295	18	0,013553	43,2
Mercure	0,000067976	200	0,013595	43,2
Sulfure de carbone	0,00064052	76	0,048680	66,1
Alcool éthylique	0,0010060	46	0,04628	65,0
Alcool méthylique	0,0009532	32	0,03050	56,6
Alcool amylique	0,0010519	88	0,09257	81,9
Alcool propylique	0,0010197	60	0,06118	71,3
Ether éthylique	0,0011025	74	0,08159	78,5
Benzol	0,0009577	78	0,07470	76,2

On peut donc voir que la compressibilité des liquides à une grande importance pour l'étude de la nature des liquides.

Sur la purification de l'eau et sur l'élimination de la chaux et de la magnésie

Par **M. Ch. Schierholz**

(*Oesterreich. Chemiker-Zeitung*, 15 novembre 1900)

On a reconnu depuis longtemps que certaines eaux sont plus appropriées que d'autres à certains buts. On sait que les eaux de rivières sont préférables pour cuire et pour laver, tandis que les eaux de source, plus dures, et surtout celles d'entre elles qui contiennent du sulfate de chaux, sont recherchées par les brasseurs, car alors le moût se clarifie mieux, et par les tanneurs, dans la teinture des cuirs.

Néanmoins les eaux douces sont susceptibles de plus d'emplois, et l'industrie, en se développant, a trouvé le moyen de purifier les eaux dures.

Thomas Henry, au XVIII[e] siècle, recommandait déjà l'emploi de la chaux dans ce but, à peu près comme on le fait aujourd'hui. Clark, qui a introduit le dosage au moyen de solution de savon, préconisa le premier, en 1841, l'emploi de quantités exactement déterminées de chaux. Hope a breveté en 1894 l'emploi des phosphates et des oxalates.

L'inconvénient de la chaux est qu'il reste en solution du nitrate, du chlorure et du sulfate de calcium. Néanmoins ce procédé reste le plus avantageux pour éliminer les bicarbonates de chaux et de magnésie, sels auxquels est due surtout la dureté de l'eau. Comme c'est surtout le sulfate qui reste en solution, on a cherché (Grouissillier) à l'éliminer par le chlorure de baryum après emploi préalable de la chaux. On empêche ainsi les dépôts de gypse dans les chaudières. Ce moyen est du reste mauvais ; il se forme des chlorures de chaux et de magnésie très nuisibles à cause de leur peu de stabilité.

En faisant chauffer l'eau on produit aussi le dépôt des bicarbonates, mais l'épuration n'est pas aussi complète qu'avec la chaux. On peut aussi employer le carbonate de soude, on précipite ainsi les sels calcaires, mais non les sels de magnésie.

En employant concurremment la chaux et le carbonate de soude en proportions convenables, on élimine, à froid et totalement, la magnésie et la chaux. Quoique, en règle générale, il faille trois molécules de chaux pour une molécule de carbonate de soude, on ne peut utiliser l'action de la soude caustique (qu'on pourrait supposer formée par l'action de quantités équivalentes de chaux et de carbonate sodique). Néanmoins on emploie aussi la soude caustique dans la purification des eaux.

L'épuration par addition directe de chaux et de carbonate de soude paraît la plus rationnelle. On n'a pourtant pas encore bien expliqué suivant quel mécanisme ces deux agents réunis déterminent la précipitation de la chaux et surtout de la magnésie en solution. L'auteur ne peut concilier avec ses expériences les difficultés [1], les précipitations incomplètes [2] et même, dans certains cas, l'impossibilité de la purification [3] puisqu'il a justement entrepris de prouver le contraire.

A cet effet on choisit une eau de dureté moyenne et de composition moyenne en ce qui concerne les rapports de la magnésie à la chaux et de l'acide sulfurique à l'acide carbonique. Cette eau provenait des environs du canal du Danube et alimentait la fabrique Dengg et Cie à Vienne. La dureté est estimée en degré français ; l'auteur les préfère parce qu'ils sont conformes à la fois aux solutions normales et

au système décimal ; 1° = 0,01 gramme $CaCO^3$ par litre et le poids moléculaire de $CaCO^3$ est égal à 100.

La dureté était de 30° en chaux et de 12° en magnésie, la dureté totale était donc de 42°.

Le résidu fixe correspondait à 13°, dont 8°,5 en sulfate et 4°,5 en carbonates alcalino-terreux. Il n'y avait que des traces de nitrate et tout le chlore était combiné aux alcalis.

On traitait cette eau par des quantités variables de chaux et de carbonate de soude, on laissait reposer deux heures, on filtrait et, dans la partie filtrée on dosait analytiquement la magnésie et la chaux. Ces quantités sont exprimés en degrés dans les tableaux suivants.

TABLEAU I. — Purification d'une eau titrant 42° français par addition de quantités variables de chaux et de carbonate de soude

Addition par litre		0 mgr. Na^2CO^3 *a*	Alcalinité	50 mgr. Na^2CO^3 *b*	Alcalinité	100 mgr. Na^2CO^3 *c*	Alcalinité
= *mg* pure	CaO	CaO MgO		CaO MgO		CaO MgO	
I . . .	90	16,8 + 12,0 = 28°,8	0,0	12,5 + 11,8 = 24°,3	0,0	9,0 + 11,2 = 20°,2	0,0
II . . .	120	11,6 + 11,2 = 22°,8	0,0	7,8 + 10,7 = 18°,5	0,0	4,8 + 10,7 = 15°,5	0,1
III . . .	150	7,5 + 10,2 = 17°,7	0,0	4,7 + 11,0 = 15°,7	0,3	3,2 + 10,6 = 13°,8	0,5
IV . . .	180	4,1 + 10,0 = 14°,1	0,2	3,0 + 8,9 = 11°,9	0,5	**2,1** + 10,0 = 12°,1	0,9
V . . .	210	**2,2** + 9,6 = 11°,8	0,8	**1,5** + 9,1 + 10°,6	0,9	**1,1** + 9,0 = 10°,1	1,5
VI . . .	240	8,3 + 3,4 = 11°,7	0,6			5,2 + 3,7 = 8°,9	1,3
VII . . .	270	13,0 + 1,7 = 14°,7	1,0			9,7 + 1,3 = 11°,0	1,4
VIII . . .	300	20,2 + *0,3* = 20°,5	2,0			12,1 + *0,4* = 12°,5	2,1

Addition par litre		150 mgr. Na^2CO^3 *d*	Alcalinité	200 mgr. Na^2CO^3 *e*	Alcalinité	250 mgr. Na^2CO^3 *f*	Alcalinité
= *mg* pure	CaO	CaO MgO		CaO MgO		CaO MgO	
I . . .	90	6,2 + 11,0 = 17°,2	0,9	3,4 + 10,8 = 14°,2	0,0		
II . . .	120	3,2 + 10,2 = 13°,4	0,4	**2,2** + 10,3 = 12°,5	?		
III . . .	150	**2.5** + 10,5 = 13°,0	0,8	**2,0** + 10,4 = 12°,4	?		
IV . . .	180	**2,0** + 10,5 = 12°,5	1,4				
V . . .	210	**1.0** + 9,0 = 10°.0	1.7				
VI . . .	240			**1,8** + 4,0 = 5°,8	1,8		
VII . . .	270			**2,0** + 1,5 = 3°,6	1,8	**1,1** + 1,6 = 2°,7	
VIII . . .	300			3,7 + *0,8* = 4°,5	2,1	**0,8** + *0,5* = **1°,3**	

Chiffres ordinaires = Elimination suffisante de la chaux.
Chiffres italiques = id id id magnésie.
Chiffres gras = Dureté minimum qu'on puisse atteindre.

Le trait ponctué entoure la zone où la pratique a limité l'addition des agents chimiques, afin d'éviter que l'eau devienne trop alcaline.

L'alcalinité est exprimée par le nombre de centimètres cubes de solution décime normale nécessaire pour neutraliser 100 centimètres cubes de l'eau traitée. (L'indicateur employé était la phénolphtaléïne).

Remarquons d'abord que la chaux s'élimine à l'état de carbonate neutre. La solubilité de ce composé dépend de l'alcalinité de la solution et des autres substances en présence, néanmoins elle dépasse rarement 25 milligrammes par litre, soit 2°,5. On peut considérer que, tant que la dureté ne dépasse pas 2°,5, l'élimination de la chaux est satisfaisante.

(1) *Handbuch der Farberei.* Knecht, Rawson et Löwenthal, 1895, p. 42.
(2) *Das Wasser in der Farberei.* Lauber. Leipzig, 1898. — (3) Communications particulières.

a) *Par la chaux seule* on voit que la dureté en chaux soluble rétrograde de 30° à 2°,2. C'est dire qu'on arrive à une teneur en chaux étonnamment faible. D'un autre côté, la teneur en magnésie baisse de 3°,4, tandis que le reste (9°,6) est presque tout entier à l'état de sulfate. Par une nouvelle addition de chaux (correspondant à 6°), on précipite une quantité équivalente de magnésie, la chaux entrant en solution. En augmentant encore la teneur en chaux, on arrive à une dureté en magnésie égale à 0°,3. Cela correspond à la solubilité de l'hydrate de magnésium $Mg(OH)^2$, soit 1,7 milligramme par litre. On a ainsi un liquide titrant 18° en chaux.

Il résulte de ces faits que, *par la chaux seule*, en opérant à froid, *on arrive à éliminer non seulement le bicarbonate calcique et l'acide carbonique, mais aussi la presque totalité de la magnésie*.

b) *Par le carbonate de soude*. — On n'a pas fait d'expériences avec le carbonate de soude seul. On voit néanmoins, par les expériences I*a* à III*a*, où la chaux était en quantité insuffisante, qu'il devait encore y avoir en solution des carbonates de magnésie et de chaux.

On observe que la chaux dissoute diminue beaucoup quand on ajoute du carbonate de soude. En ajoutant 200 milligrammes de ce réactif, la teneur en chaux a baissé de 13°,4, celle de la magnésie de 1° environ. Ce déchet en chaux correspond à 450 milligrammes environ de carbonate de soude et néanmoins la solution titre encore 3°,4 en chaux. Pour séparer ces dernières portions il faudrait un excès de réactif beaucoup plus considérable.

La séparation des bicarbonates ne peut donc avoir lieu que d'après la réaction :

$$Ca(HCO^3)^2 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + 2NaHCO^3.$$

Le carbonate de soude favorise la séparation de la chaux, qu'elle soit dissoute en très faible quantité (V*a*), liée à SO^3 (VI*a* et VII*a*) ou à l'état libre (VII*a* et VIII*a*). Par contre, ce réactif n'a pas d'influence sur la magnésie, au contraire il semble qu'on constate une faible augmentation de magnésie en solution à mesure que la concentration en soude augmente.

Peut-être la magnésie, $Mg(OH)^2$, est-elle un peu soluble dans le carbonate de soude.

Les expériences précédentes montrent que plus on s'approche de la plus faible teneur possible en chaux, plus aussi, pour éliminer cette base, il faut un grand excès de carbonate de soude (voir plus bas).

On constate donc que *le carbonate de soude seul et en excès suffisant permet d'abaisser la teneur en chaux libre ou combinée jusqu'à 1° environ, tandis que ce réactif est sans influence sur la magnésie*, au moins aux dilutions où nous avons opéré.

En outre, *on ne peut chasser ces deux terres alcalines que par addition de chaux et de carbonate de soude en excès suffisant, le premier agent servant à éliminer la magnésie, le second la chaux*.

C'est ce à quoi on est arrivé dans l'expérience VIII f. On a obtenu une eau très douce et cela a nécessité un excès de 50 milligrammes de chaux correspondant à 9°, et 250 milligrammes de carbonate de soude ; sur cette quantité 80 milligr. ont passé à l'état de sulfate, 100 à l'état de soude caustique et 70 milligr. n'ont pas été transformés. En tout, il est donc resté un excès de 170 milligr. de soude.

En pratique cet excès peut être, à divers points de vue, très incommode. L'eau devient notablement alcaline, ce qui est un inconvénient en teinturerie, par exemple. La soude saponifie les corps gras, attaque les métaux, etc., le carbonate donne lieu à la formation d'écume.

Moyens d'améliorer l'addition des agents purificateurs. — On peut arriver à ce but, après analyse préliminaire, en ajoutant de la chaux en quantité équivalente au CO^2 libre et à l'état de bicarbonate, et du carbonate de soude en quantité équivalente à l'acide sulfurique total. Souvent on ne prend pas garde qu'une partie de l'acide sulfurique est combinée aux alcalis et qu'on peut prendre d'autant moins de carbonate de soude. Au reste une analyse, même exacte, ne permet pas de conclure à la proportion exacte de carbonate de soude à ajouter. Ce sel doit correspondre non seulement au sulfate de chaux mais encore à la totalité des sels alcalino-terreux autres que les carbonates. A ces dilutions ces composés peuvent difficilement être décelés par l'analyse. Dans le cas que nous avons étudié, les sels autres que les carbonates étaient des sulfates. Le calcul, d'après l'acide sulfurique total, est alors exact. D'après les résultats analytiques, l'addition des réactifs devra se faire suivant Vc.

On calcule souvent l'addition de soude d'après le degré en dureté fixe. On arrive ainsi à des valeurs en soude plus fortes que par le procédé précédent, car les sels fixes peuvent renfermer une proportion notable de carbonate de magnésie (1).

Un troisième mode de faire consiste à opérer par tâtonnements. On ajoute les réactifs en quantités variables jusqu'à ce qu'on atteigne le degré désiré sans que l'eau soit trop alcaline. Nous entendons par là qu'il ne faille pas plus de 0,80 cm^3 d'une solution acide décime normale pour neutraliser 100 centimètres cubes d'eau. De cette façon on arriverait à peu près à la valeur IV *c* du tableau précédent.

La composition des eaux est sujette à des variations. On doit donc se borner à ajouter des quantités approximatives des réactifs. Ce seront, par exemple, celles comprises dans la zone que nous avons signalée (tableau I), zone caractérisée par le fait que la chaux est suffisamment éliminée, tandis que la magnésie reste en grande proportion dissoute.

Ces faits expliquent comment, en général, on arrive à obtenir, grâce à l'emploi du carbonate de soude et de la chaux, une eau suffisamment pure pour les chaudières. La chaux qui, à l'état de sulfate ou de carbonate, contribue surtout à la formation des incrustations, est bien suffisamment éliminée. La magnésie, qui existe surtout à l'état de sulfate (de nitrate et de chlorure) et ne forme pas de dépôts, et ceux formés par le peu de carbonate de magnésie qui subsiste sont très peu cohérents. Nous traiterons plus loin de l'élimination de la magnésie pour les eaux destinées à l'alimentation des chaudières, à d'autres points de vue que celui des incrustations.

(1) L'eau d'Eggenburg titre, en sels fixes, 10°, le carbonate de chaux représente 2° et le carbonate de magnésie, maintenu en solution par diverses matières organiques, 8°.

Comme on le sait, l'addition de carbonate de soude a pour but de faire passer la chaux de l'état de sulfate à celui de carbonate et de provoquer ainsi sa précipitation. Or, dans la zone que nous avons déjà signalée au tableau I, cette transformation ne peut se produire, que la purification se fasse au moyen d'appareils automatiques ou dans des bassins à clarifier. En effet, il n'existe pas, dans ce cas, de $CaSO^4$, tout l'acide sulfurique est combiné à la magnésie et le sulfate de magnésium reste en solution en présence de carbonate de soude. Pratiquement, le carbonate de soude agit bien plus, en ce sens qu'on n'atteint pas une forte alcalinité, pour diminuer de 2° à 4° la teneur en chaux dissoute, cette chaux étant elle-même ajoutée pour la purification.

Ce n'est qu'en présence d'un excès de chaux, et pour autant qu'il se forme du sulfate de chaux et de l'hydrate de magnésie, que le carbonate de soude agit de la façon généralement admise. Son action est alors d'autant plus complète que la solution en contient un plus grand excès. Ce que nous venons de dire s'applique aussi, du reste, au chlorure et au nitrate de magnésium.

Les exemples suivants montrent qu'on peut éliminer la magnésie au moyen de la chaux seule. Les deux eaux étudiées sont l'une plus douce, l'autre plus dure que la précédente.

TABLEAU II. — *a*) EAU DE LA VILLE DE VIENNE. DURETÉ TOTALE = 16°,6

	Addition par litre	0 mgr. Na^2CO^3 (*a*	50 mgr. Na^2CO^3 (*b*	100 mgr. Na^2CO^3 (*c*	150 mgr. Na^2CO^3 (*d*
	‖	CaO MgO Dureté	CaO MgO Dureté	CaO MgO Dureté	CaO MgO Dureté
I.	0 mgr. de chaux	13°,1 + 3°,5 = 16°,6	10°,3 + 3°,5 = 13°,8	6°,1 + 3°,1 = 9°,2	? + 3°,27 = ?
II.	35 mgr. de chaux	7°,3 + 3°,5 = 10°,8	3°,3 + 3°,5 = 6°,8	2°,0 + 3°,4 = 5°,4	1°,4 + 3°,2 = 4°,6
III.	70 mgr. de chaux	3°,5 + 3°,4 = 6°,9	1°,5 + 3°,3 = 4°,8	1°,1 + 3°,3 = °,4	1°,0 + 3°,1 = 4°,1
IV.	105 mgr. de chaux	5°,2 + 2°,7 = 7°,9	1°,7 + 2°,6 = 4°,3	1°,4 + 2°,8 = 4°,2	1°,1 + 2°,8 = 3°,8
V.	140 mgr. de chaux	9°,7 + 0°,9 = 10°,6	5°,0 + 0°,5 = 5°,5	1°,7 + 0°,6 = 2°,3	0°,75 + 0°,75 = **1°,5**

b) EAU DE SOURCE DE LIESING (E. SACHSE ET Cie). DURETÉ TOTARE = 67°

Dureté en chaux = 45°. Dureté en magnésie = 22°

Addition de chaux par litre. .	200 mgr.	266 mgr.	333 mgr.	400 mgr.
Magnésie séparée jusqu'à. . .	17°	7°,7	2°,3	**0°,7**

Donc, même pour une eau très dure, on peut éliminer presque complètement la magnésie par la chaux seule et en opérant à froid. L'opinion de beaucoup de chimistes que cette réaction ne s'effectue pas, même en présence d'un grand excès de chaux, est donc erronée.

Les sels magnésiens, même le bicarbonate, sont précipités à l'état d'hydrate suivant l'équation :

$$Mg(HCO^3)^2 + 2Ca(OH)^2 = Mg(OH)^2 + 2CaCO^3 + 2H^2O$$

Il faut donc employer deux molécules de chaux pour une de magnésie. On doit abandonner la manière de voir, souvent admise, d'après laquelle la réaction serait :

$$Mg(HCO^3)^2 + Ca(OH)^2 = MgCO^3 + CaCO^3 + 2H^2O$$

Nous avons encore cherché à déterminer l'excès de réactif nécessaire à la précipitation complète de solutions pures de sulfate de chaux et de sulfate de magnésie. Nous avons aussi étudié la solubilité du carbonate de chaux et de l'hydrate de magnésie dans des eaux contenant de la chaux ou d'autres impuretés.

I. SULFATE DE CHAUX

Comme réactifs nous avons employé le carbonate et l'oxalate de soude :

TABLEAU III. — SOLUTION DE SULFATE DE CHAUX. DURETÉ — 50°

Ajouté par litre	750 mgr. $Na^2C^2O^4$ (quantité équivalente au sulfate de chaux)	618 mgr. Na^2CO^3	707 mgr. Na^2CO^3	795 mgr. Na^2CO^3	750 mgr. $Na^2C^2O^4$ (quantité équivalente au sulfate de chaux)
CaO restant en solution. . .	6°,1	2°,5	1°,0	0°,8	1°,2

L'excès de réactif nécessaire pour amener l'eau à 1° est donc : pour le carbonate de soude 177 milligrammes, pour l'oxalate 0 milligramme.

TABLEAU IV. — SOLUTION DE SULEATE DE CHAUX. DURETÉ = 10°

Ajouté par litre	106 mgr. Na^2CO^3	212 mgr. Na^2CO^3	318 mgr. Na^2CO^3
CaO restant en solution	8°,4	3°,0	0°,8
Excès de Na^2CO^3	0	106 mgr.	212 mgr.

Pour abaisser jusqu'à 1° la dureté de solutions de gypse d'une teneur initiale de 10° à 50°, il faut donc un excès de carbonate de soude de 200 à 150 milligrammes.

II. Sulfate de magnésie

Pour précipiter la magnésie, on peut employer le phosphate et le carbonate de soude, la soude caustique et la chaux.

a) Précipitation à l'état de phosphate et de carbonate.

1) En partant d'une solution de sulfate magnésien titrant 200° et maintenue à la température ordinaire, on arrive :

Par addition de la quantité équivalente de phosphate de soude, à une solution titrant 169° en MgO dissous ;

Par addition du triple de la quantité équivalente de phosphate, à une solution titrant 113° ;

Par addition de la quantité équivalente de carbonate de soude, à une solution titrant 186°.

On n'arrive ainsi, en partant de solutions concentrées au point qu'on ne les trouve que rarement dans la nature (eaux purgatives), qu'à une précipitation très incomplète. En opérant avec des solutions plus diluées, on pouvait prévoir qu'on n'obtiendrait aucune séparation, au moins à froid, avec ces réactifs.

C'est ce que les essais suivants prouvent rigoureusement.

2) A partir d'une solution de sulfate de magnésie. Dureté = 50°.

	En opérant	
	à froid	à chaud
Par addition de la quantité équivalente de phosphate, on a obtenu une solution titrant	50°	26°
Par addition du triple de la quantité équivalente de phosphate, on a obtenu une solution titrant	50°	35°
Par addition de la quantité équivalente de carbonate, on a obtenu une solution titrant	50°	35°
Par addition du triple de la quantité équivalente de carbonate, on a obtenu une solution titrant	50°	28°

On ne parvient donc pas à séparer, à froid, la magnésie ; à chaud, la précipitation est très incomplète. Cela explique bien que, dans la purification des eaux, le carbonate de soude soit sans influence sur la teneur en magnésie.

b) Précipitation à l'état de $Mg(OH)^2$ par la chaux et la soude caustique en opérant sur une solution froide de sulfate de magnésie (dureté = 50°). Les résultats sont consignés dans le TABLEAU V, ci-dessous :

Addition par litre	Excès de réactif	Dureté en MgO de la solution obtenue	Addition par litre	Excès de réactif	Dureté en MgO de la solution obtenue
280 mgr. de chaux .	0 mgr.	11°,0	400 mgr. de soude .	0 mgr.	10°,0
320 » » .	40 »	5°,3	466 » » .	66 »	6°,0
360 » » .	80 »	2°,2	533 » » .	133 »	2°,2
400 » » .	120 »	1°,1	600 » » .	200 »	1°.5
600 » » .	320 »	1°,0	733 » » .	333 »	1°,0
			1000 » » .	600 »	0°,9

Ces deux agents permettent donc d'arriver à une précipitation très satisfaisante; il faut pour cela employer un excès de chaux de 120 milligrammes ou un excès de soude de 200 milligrammes par litre. L'excès du second réactif est plus considérable; cela vient de ce que, peut-être, le sulfate de soude dissout plus facilement la magnésie que le sulfate de chaux.

D'après Frésenius, *la magnésie se dissout dans* 55 000 *parties d'eau;* d'après nos expériences, dans 80 000 parties d'eau. Ces solubilités sont notablement supérieures à celles qu'on observe dans l'eau faiblement alcaline, comme celle qu'on obtient dans la purification chimique de ce liquide. Nous avons observé les solubilités suivantes :

Eau pure : 3°,2 en MgO soit 12,5 mgr./litre = 1/80 000.

Après précipitation d'une solution de sulfate de magnésie par la chaux ou la soude : 1°,0 en MgO soit 4,0 mgr./litre = 1/250 000.

Eaux ordinaires traitées par un excès de chaux : 0°,5 à 0°,7 en MgO soit 2 à 3 mgr./litre = 1/400 000 à 1/500 000.

La solubilité du carbonate de chaux suit la même loi, elle est plus forte dans l'eau pure que dans l'eau faiblement alcaline :

Eau pure : 2°,5 en $CaCO^3$ = 25 mgr./litre =. 1/40 000.

Eau de chaux : 0°,8 et $CaCO^3$ = 8 mgr./litre = 1/125 000.

Dans l'eau de chaux diluée, le carbonate ne devient un peu plus soluble que lorsque la teneur en CaO est inférieure à 50 mgr./litre.

Lorsque, dans la purification des eaux, il n'y a qu'un très faible excès de chaux, ce qui est le cas général, la solution titre plus de 0°,8 en $CaCO^3$. Les substances organiques dissoutes et certains sels al-

calins, comme les chlorures, augmentent la solubilité du carbonate de chaux et celle de la magnésie. Mais un excès de l'agent employé pour la précipitation fait rétrograder cette action.

Cet excès dépend de la dureté et de la composition de l'eau à traiter, mais il doit être compris entre 50 et 80 mgr. $Ca(OH)^2$ et 100 à 200 mgr. Na^2CO^3, à moins qu'on ne veuille atteindre le plus faible degré de dureté possible. S'il n'y a pas excès de réactif, la chaux et la magnésie restent partiellement en solution.

On peut déduire les règles suivantes du fait que la chaux précipite très complètement, rapidement et à la température ordinaires la magnésie de ses sels, même si les solutions sont très diluées.

1. Lorsque, dans l'analyse des eaux, des cendres ou des minéraux, on a déterminé la chaux, on ajoute, à chaud, de la chaux exempte de magnésie jusqu'à ce qu'on ait chassé toute l'ammoniaque. On filtre et on lave avec de l'eau additionnée d'un peu de chaux. Le précipité renferme toute la magnésie avec un excès de chaux; la solution, les alcalis et de la chaux dissoute. Or, il est très facile de séparer la chaux soit des alcalis, soit de la magnésie. Par cette méthode, on évite la séparation, souvent inexacte en présence de potasse, au moyen du carbonate d'ammoniaque ou celle, peu sûre ([1]), qui consiste à précipiter la magnésie à l'état de $Mg^2P^2O^7$. Le procédé que nous indiquons permet, après qu'on a éliminé la chaux, de transformer la magnésie en sulfate qu'on calcine et pèse directement ([2]).

2. La précipitation de la magnésie au moyen de la chaux peut servir à déterminer facilement et exactement les bases alcalino-terreuses non à l'état de carbonates, dans les eaux. Cette détermination est importante, car c'est sur elle qu'on se base pour calculer la quantité de carbonate de soude à ajouter pour la purification. Nous avons déjà démontré que l'analyse ou la dureté en produits fixes ne permettent pas de l'obtenir. Une fois qu'on a éliminé l'acide carbonique et la magnésie, tous les autres acides, primitivement combinés à la chaux et à la magnésie, ne sont plus liés qu'à la première de ces bases. Leur quantité est très exactement égale à la différence entre la chaux libre et combinée en solution; on peut obtenir facilement cette valeur par une titration alcalimétrique. Si l'alcalinité était plus forte, au lieu d'être plus faible, que celle correspondant à la chaux totale, c'est que le carbonate de soude aurait été transformé en soude caustique et qu'il y aurait très peu de carbonates alcalino-terreux.

3. On peut, en partant toujours du même principe, indiquer une nouvelle méthode de purification des eaux. Elle consisterait, en principe, à éliminer d'abord la magnésie et l'acide carbonique, puis à chasser la chaux restée en solution par un traitement convenable à l'acide oxalique ou à l'acide carbonique. On n'aurait pas ainsi à craindre d'excès de carbonate de soude ou de soude caustique. C'est là, comme nous l'avons montré plus haut, une supériorité évidente sur la purification ordinaire.

Si la purification se fait au moyen de la soude caustique seule, il reste en solution encore bien plus de soude et de carbonate de soude (dû aux réactions).

On a observé qu'en ajoutant la quantité de carbonate de soude calculée à une solution de gypse titrant 10°-20°, la double décomposition est très limitée et qu'il reste en solution du sulfate de chaux et du carbonate de soude. Si le carbonate de soude est en excès suffisant, toute la chaux se précipite à l'état de carbonate. Si le sulfate de chaux est en excès, tout l'acide carbonique de Na^2CO^3 se sépare sous forme de carbonate de chaux. Le même fait se produit s'il y a un excès de chaux non combinée. Cette observation à amené à ajouter à la chaux la quantité de carbonate de soude équivalant aux sels alcalino-terreux autres que les carbonates. De cette façon on arrive, en présence d'un certain excès de chaux libre, à éliminer toute la magnésie et tout l'acide carbonique. Il ne reste plus de carbonate de soude libre, de sorte que l'alcalinité ne provient que de la chaux libre.

La quantité de celle-ci varie de 50 à 60 mgr./litre et atteint exceptionnellement 80 milligrammes. Ce chiffre peut être abaissé à celui de la solubilité de l'oxalate ou du carbonate suivant qu'on additionne ensuite l'eau d'acide oxalique ou d'acide carbonique.

Dans ces deux cas, le dépôt ou la filtration se fait très facilement en marche « automattque », c'est-à-dire en additionnant un courant de liquide de la quantité convenable de réactif au lieu de traiter en une fois une grande masse d'eau.

On arrive ainsi à obtenir des *eaux douces et à réaction absolument neutre.* En partant d'eaux à 100° ou 130° de dureté totale, on peut abaisser cette dureté à 1°,3 ou 1°,6 en utilisant ce procédé.

Cette méthode présente encore l'avantage de ne pas augmenter la teneur en sels de soude, l'eau obtenue est ainsi plus pure, elle bout moins haut; de plus, on emploie moins de carbonate de soude, le procédé est ainsi plus économique, au moins dans le cas de l'acide carbonique. Au reste, avec l'acide oxalique, la récupération de ce produit est très complète. Ce mode de faire est surtout avantageux lorsqu'il faut éliminer complètement la magnésie, par exemple pour l'alimentation des chaudières. En effet, si les sels de magnésie n'ont pas grande importance en ce qui concerne les incrustations, ils tendent, surtout le chlorure et le nitrate, à se dissocier sous l'influence de la chaleur et de la pression et mettent ainsi en liberté de l'acide.

Le chlorure et le sulfate de sodium favorisent les oxydations, on ne peut donc conseiller de neutraliser les eaux épurées à la soude caustique ou à la chaux et au carbonate de soude avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique.

Remarquons enfin qu'on peut purifier, sans carbonate de soude ni autre combinaison sodique, les eaux qui ne renferment, comme sels alcalino-terreux, que des carbonates et des sulfates. On précipite la magnésie et l'acide carbonique par la chaux et l'acide sulfurique par la baryte caustique, puis les bases alcalino-terreuses libres par l'acide oxalique ou l'acide carbonique. On a pu, de cette façon, amener à 2° de dureté une eau très riche en gypse de la station d'Amstetten.

(1) On ne doit pas laver trop longtemps à l'eau ammoniacale le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien; on doit ainsi souvent interrompre le lavage avant d'avoir chassé tout le phosphate de soude (*Cf. Fresenius. Analyse quantitative*).

(2) Voir aussi, Fresenius, *Analyse*, et Rose, *Handbuch der anal. Chemie.*

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 février. — Notice sur M. J. Agardh. Note de M. Bornet.

M. Agardh était né en 1813. Fils de Karl-Adolphe Agardh, qui fut un des promoteurs de l'étude des Algues pendant le premier tiers du siècle dernier, M. J.-G. Agardh suivit la tradition paternelle. Il fut comme son père professeur à l'Université de Lund et, pendant 65 ans, n'a cessé de consacrer aux Algues la plus grande part de son activité scientifique. Ses livres sont la base solide de la connaissance que nous possédons sur la structure, la description et la classification des Algues marines. Les Algues Floridées surtout ont été l'objet de sa prédilection. Il en a décrit un nombre considérable d'espèces nouvelles et les a rangées méthodiquement d'après les caractères fournis par la disposition des spores dans le fruit complètement développé.

— Sur les origines de la combinaison chimique. Etats Allotropiques de l'argent. Note de M. Berthelot.

L'argent présente plusieurs états allotropiques : 1° L'argent fondu et solidifié, c'est-à-dire l'argent ordinaire, battu, d'apparence amorphe, n'est identique ni à l'argent cristallisé, ni à l'argent sortant de ses combinaisons ; 2° L'état de ce dernier varie suivant le procédé employé pour le mettre en liberté. Entre l'argent cristallisé séparable par électrolyse lente (+ 0,10 cal.), l'argent précipité à froid par le cuivre (+ 1,11 cal.), l'argent séparé par dissociation lente de sa combinaison oxygénée vers 550° (+ 0,47 cal.), il existe des différences notables d'état moléculaire. Ces différences sont plus considérables encore pour l'argent usuel, battu, de structure amorphe (+ 2,03 cal.). L'écart entre les deux échantillons d'argent précipités par le cuivre, selon que cet argent a été séché à froid (+ 1,11 cal.), ou à 120° (+ 0,76 cal.), semble accuser un commencement de transformation de ce métal à 120°, sans doute la même qui devient complète à 550°.

Ainsi donc, un élément, ou un corps composé, qui est entré en combinaison sous un certain état, en sort fréquemment sous un état différent et doué d'une énergie spéciale. De telles inégalités d'énergie expliquent certains effets produits par ce que l'on appelle l'*état naissant* et certains phénomènes tout différents, dans lesquels intervient non plus l'élément prétendu naissant, mais en réalité l'*énergie des éléments étrangers et des réactions concomitantes*.

— Etude sur les combinaisons de l'argent et du mercure. Note de M. Berthelot.

L'amalgame d'argent se dissout à froid dans le mercure ; tantôt la dissolution a lieu avec absorption de chaleur tantôt avec dégagement de chaleur ; tantôt enfin, après une dissolution préalable, il se sépare sur quelques points de l'amalgame sous forme de grumeaux cristallins qui se dissolvent difficilement dans le mercure. D'après l'étude des phénomènes thermo-chimiques qui se produisent, on conclut que l'argent cristallisé n'aurait aucune affinité pour le mercure ; dans tous les cas cette dernière est peu considérable, et elle semble varier avec les états allotropiques de l'argent.

— Sur la stabilité isentropique d'un fluide. Note de M. P. Duhem.

— Appareil très simple pour l'application de la méthode photothérapique de Finsen. Note de MM. Lortet et Genoud.

— La Société Mathématique de Kharkow adresse à l'Académie l'expression de sa profonde condoléance à l'occasion de la mort de M. Hermite.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Une brochure de M. L.-E. Bertin, intitulée : « Les marines de guerre à l'exposition de 1900 » ; 2° Le recueil des travaux offerts par les auteurs, à M. A. Lorentz, Professeur de physique à l'Université de Leiden, à l'occasion du vingt-cinquième anniversaire de son doctorat (*Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, 2e série, t. V).

— Remarque au sujet d'une note de M. Kantor. Note de M. F. Enriques.

— Sur les réseaux qui, par la méthode de Laplace, se transforment de deux côtés en réseaux orthogonaux. Note de M. Guichard.

— Sur la densité des zéros et le module maximum d'une fonction entière. Note de M. Pierre Boutroux.

— Sur la relation de l'activité solaire avec la variation diurne de la déclinaison magnétique. Note de M. Alfred Angot.

— Sur les borates de magnésie et des métaux alcalino-terreux. Note de M. Ouvrard.

En chauffant au rouge dans un creuset de platine un léger excès de magnésie avec de l'anhydride borique et du fluorhydrate de fluorure de potassium en quantités équimoléculaires, on obtient des prismes transparents, à extinctions longitudinales, qui répondent à la formule Bo^2O^3. 3MgO. En substituant le chlorure de magnésium à la magnésie on obtient de la boracite. En présence de quantités insuffisantes de magnésie, il se forme un produit non homogène formé sans doute par un mélange de borates moins basiques que le borate trimagnésien. La chaux et le carbonate de chaux se dissolvent également bien dans l'acide borique anhydre à la température du rouge. Il se forme le borate Bo^2O^3. 3CaO. Si l'on remplace la chaux par le chlorure de calcium, il se forme des produits chlorés différents des boracites, dont l'un est représenté par la formule Bo^2O^3, 3CaO, $CaCl^2$. La strontiane et la baryte se comportent à peu près comme la chaux vis-à-vis du mélange d'anhydride borique et de fluorure de potassium.

— Sur l'électrolyse des oxy-acides. Préparation de l'acide β-amyloxypropionique et de la diamyline du butanediol. Note de M. l'abbé Hamonet.

Les éthers des oxy-acides doivent, lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un courant électrique, se décomposer suivant l'équation.

$$(1) \qquad 2\,ROC^nH^mCO^2R \pm R^2 + 2\,CO^2 + (ROC^nH^m - C^nH^mOR)$$

Toutefois cette réaction ne paraît pas générale, et elle ne se produit que partiellement avec les α-oxy acides. En effet, la position du groupe éther-oxyde dans la molécule a une très grande influence sur les résultats de l'expérience. Si ce groupe est en β, la décomposition se fait en proportion très convenable suivant l'équation (1), mais si ce groupe est en α, une très grande partie de l'éther s'hydrolyse :

$$(2) \qquad RCH\,(OC^5H^{11})\,CO^2H + H^2O = (RCHOHCO^2H) + C^5H^{11}OH,$$

et c'est à peu près exclusivement sur l'acide-alcool régénéré que se porte l'action du courant électrique. Il se forme alors de l'aldéhyde et des produits acétaliques. Ainsi, l'acide amylglycolique $C^5H^{11}OCH^2$. CO^2H et l'acide amyllactique $CH^3CH(OC^5H^{11})CO^2H$ n'ont donné ni la diamyline du glycol de Würtz ni celle du butanediol que l'on pouvait espérer.

L'électrolyse a donc été appliquée aux oxy-acide β, et voici les résultats obtenus avec l'acide β-amyloxypropionique. Cet acide a été préparé en partant de l'éther amyl β-chloropropionique que l'on obtient facilement, en appliquant la méthode suivie par M. Simon, pour la préparation du pyruvate d'amyle, c'est-à-dire en faisant chauffer au bain-marie le mélange d'acide et d'alcool. Le β-chloropropionate d'amyle est un liquide incolore bouillant à 109-110° sous 21 millimètres ; sa densité est 1,074 à 24°. On transforme facilement ce corps en β-amyloxypropionate d'amyle par addition modérée d'amylate de sodium dissous dans l'alcool amylique. On obtient d'abord l'éther β-amyloxypropionate d'amyle qui est un liquide bouillant à 140° sous 20 millimètres et à 259-260° sous 750 millimètres, sa densité est 0,901 à 18°. Puis cet éther est saponifié et donne l'acide β-amyloxypropionique, qui est un liquide et bout à 145-146° sous 15 millimètres et à 251-252° sous 750 millimètres, sa densité à 18° est 1,051. Le β-amyloxypropionate de potassium soumis en solution de 1,08 de densité à l'action d'un courant de 2 ampères fournit un liquide huileux dont on sépare des produits aldéhydiques, de l'alcool amylique, de l'éther oxyde et de la diamyline du butanediol dont les groupes éthers sont en 1 : 4.

— Sur l'action saccharifiante des germes de blé et sur l'emploi de ces germes en distillerie. Note de M. Lindet.

Les nouveaux procédés de mouture permettent d'extraire les germes de blé à un grand état de pureté. Les sons de ces germes sont vendus aux nourrisseurs. Or l'expérience a permis de constater que ces sons riches en débris de scutellum renferment de grandes quantités de diastase saccharifiante et qu'ils peuvent remplacer, à un moment donné du travail de la distillerie, le malt d'orge dont le prix est deux fois plus élevé.

— La légende du *Lepas anatifera*, la *Vallisneria spiralis* et le Poulpe. Note de M. Houssay.

— Sur le *Ramy* de Madagascar. Note de M. Jacob de Cordemoy.

Cet arbre, qui vit sur la cote occidentale de Madagascar, est le *Canarium multiflorum* (Engler). Il fournit une résine jaune-verdâtre, une sorte d'élémi.

— Sur un nouveau genre de tige fossile. Note de M. B. Renault.

— Sur la présence d'un gisement d'anthracite dévonien au Koui-Tcheou (Chine). Note de M. G.-H., Monod.

Cet anthracite contient, 8,75 % de matières volatiles, 10,40 de cendres, 80,75 de carbone fixe.

— Culture et reproduction du saumon (Salmo Salar) en eau douce. Note de M. Jousset de Bellesme.

— Sur la constitution du sol des grands fonds océaniques. Note de M. Thoulet.

— Sur un petit four de Laboratoire. Note de M. Albert Bruno.

— M. Tommasina adresse un travail intitulé « Contribution à la théorie de la cohérence. »

Séance du 11 février. — Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques. Note de M. Berthelot.

Dans ce travail, M. Berthelot a étudié les conditions thermochimiques qui président au mode de génération des carbures d'hydrogène au moyen des carbures métalliques. Ainsi, avec le carbure d'aluminium qui fournit du formène, la réaction de l'eau sur ce composé répond au maximum thermique. Celui de manganèse donne du formène et de l'hydrogène, et l'étude thermochimique démontre que la production d'hydrogène résulte d'un défaut d'équivalence entre le carbure et l'oxyde, le premier contenant un excès de manganèse qui décompose l'eau pour son propre compte :

$$CMn + 6\,H^2O = 3\,(MnO.\ H^2O) + CH^4 + H^2.$$

Avec d'autres carbures, la réaction est plus complexe, il y a formation d'acétylène, de formène d'éthylène et de carbures liquides ; les produits qui se forment résultent évidemment de l'action de l'hydrogène, qui prend naissance, sur l'acétylène.

Enfin on peut dire d'une façon générale que, pour qu'un acétylure traité par l'eau se change en acétylène, il faut que la condition suivante soit remplie, q étant la chaleur de formation de l'acétylène par les éléments, r celle de l'oxyde métallique hydraté.

$$r - q > 196{,}1.$$

— Observations sur la dissolution des métaux solides dans le mercure et plus généralement dans les autres métaux fondus, Note de M. Berthelot.

Le mot dissolution appliqué à la répartition uniforme d'un métal solide dans un métal liquide n'est pas assimilable strictement à la dissolution telle qu'on l'entend d'ordinaire. Il en résulte que les expériences sur la chaleur de transformation des amalgames d'argent sont indépendantes de toute définition relative aux prétendues dissolutions métalliques.

— Sur la précession. Note de M. O. Backlund.

— Sur les chaleurs spécifiques des fluides dont les éléments sont soumis à leurs actions mutuelles. Note de M. P. Duhem.

— M. le Secrétaire Perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume intitulé « Étienne Geoffroy-St-Hilaire. Lettres d'Égypte », publiées par M. Hamy.

— Sur la photographie de la couronne solaire dans les éclipses totales. Note de M. Deslandres.

— Sur la théorie des satellites de Jupiter. Note de M. Landerer.

— Une classe nouvelle de surfaces algébriques qui admettent une déformation continue en restant algébriques. Note de M. Egorov.

— Sur certaines transformations de Backlund. Note de M. Clairin.

— Sur le théorème d'Hugoniot et la théorie des surfaces caractéristiques. Note de M. Coulon.

— Sur une classe d'équations aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. R. d'Adhémar.

— Sur les formes linéaires aux dérivées partielles d'une intégrale d'un système d'équations différentielles simultanées qui sont aussi des intégrales de ce système. Note de M. A. Buhl.

— Sur la variation diurne de l'inclinaison magnétique. Note de M. A. Angot.

— Calcul de la formule définitive donnant la loi de la distribution régulière de la composante horizontale du magnétisme terrestre en France au 1er janvier 1896. Note de M. Mathias.

— Remarques sur la communication précédente. Note de M. Janssen.

— Lois de transparence de la matière pour les rayons X. Note de M. Louis Benoist.

1° L'opacité spécifique d'un corps (pour des conditions déterminées) paraît indépendante de son état physique.

2° L'opacité spécifique paraît indépendante du mode de groupement atomique.

3° Elle paraît indépendante de l'état de liberté ou de combinaison des atomes.

4° L'opacité des corps simples, mesurée dans des conditions bien définies, est une fonction déterminée et croissante de leur poids atomique, affectant la forme d'une proportionnalité directe, pour des rayons X suffisamment pénétrants et suffisamment homogènes.

— Nouvelles recherches sur la convection électrique. Note de M. Crémieu.

— Sur la formation et la décomposition des acétals. Note de M. Marcel Delépine.

La conclusion de cette note est que les lois qui régissent la formation et la décomposition des acétals se rapprochent singulièrement de celles de l'éthérification et de la saponitication. On peut dire que les acétals sont des éthers de l'aldéhyde fonctionnant comme une sorte d'acide bibasique.

— De l'élimination du méthane dans l'atmosphère. Note de M. Urbain.

Ce sont les végétaux qui absorbent le méthane et s'opposent ainsi à son accumulation dans l'atmosphère.

— Action des éthers d'acides gras monobasiques sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Note de M. Grignard.

L'emploi des combinaisons organomagnésiennes mixtes permet de simplifier et de généraliser la plupart des méthodes de synthèse pour lesquelles on a utilisé jusqu'ici les composés organozinciques. Ainsi, par exemple, par l'action de l'éthylbromure de magnésium sur le formiate d'éthyle, on a pu reproduire le diéthylcarbinol avec un rendement de 73 %; on a préparé aussi, avec l'isoamylbromure de magnésium et le formiate d'éthyle, l'isoamylcarbinol.

— Sur l'absorption de la lumière par les indophénols. Note de M. Bayrac et Camichel.

— Sur des combinaisons acides et alcooliques de l'urée de la phénylhydrazine. Note de M. Cazeneuve.

En dissolvant à chaud la phénylcarbazide avec un excès d'acide gras ou dans un alcool tel que l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique, on obtient des combinaisons cristallisées. Stables dans le vide, ces combinaisons se décomposent par la chaleur un peu au-dessous de 100°, en perdant leur acide. Il se produit un dédoublement avec formation de phénylhydrazine; sous l'influence de l'eau bouillante le même phénomène a lieu; les combinaisons alcooliques sont moins stables que les combinaisons acides. Ces nouveaux composés semblent devoir être représentés par la formule schématique suivante :

$$C^6H^5.\,HAz - AzH - CO - AzH - \underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Az}} \begin{cases} R \\ OH \end{cases}$$

— Cétones de l'huile de bois, diméthylcyclohexénone. Note de M. Béhal.

L'huile de bois fournit, par traitement au moyen de HCl, des cétones cycliques; au nombre de celle-ci il s'en trouve une fusible à 194°. Soumise à l'action du permanganate de potassium en proportion suffisante pour donner la quantité théorique d'oxygène O^2, elle donne de l'acide acétique et de l'acide méthyllévulique-α. C'est donc bien la diméthylcyclohexanone d'après ses produits d'oxydation.

— Sur le butane dibromé et le butane diiodé (1',4). Nouvelle synthèse de l'acide adipique. Note de M. l'abbé Hamonet.

La diamyline du butanediol (1',4) traitée à chaud par un courant de HBr ou saturée à froid par de l'acide iodhydrique donne d'une part le butane dibromé (ébull. 196-197°) D = 1,79 à + 18°), et d'autre part le butane diiodé (ébull. 125-126°, H = 15 millimètres; D = 2,307 à + 18°). Le butane diiodé traité par le cyanure de potassium en présence de l'alcool éthylique donne l'hexane dinitrile. Celui-ci, par l'action de l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, donne l'adipate d'éthyle qui, par saponification, fournit l'acide adipique.

— Le globule rouge nucléé se comporte autrement que le globule rouge anucléé, au point de vue de l'osmose, vis-à-vis de l'urée en solution. Note de M. Quinton.

— Les blastodermes sans embryon. Note de M. G. Loisel.
— Action de la pression totale sur l'assimilation chlorophyllienne. Note de M. J. Friedel.
— Sur la tuberculisation de la pomme de terre. Note de M. Noel Bernard.
— Sur un nouveau groupe de roches très basiques. Note de M. A. Lacroix.
— Nouvelles observations sur la période glaciaire dans les Carpates méridionales. Note de M. de Martonne.
— Les transgressions et les régressions des mers secondaires dans le bassin de l'Aquitaine. Note de M. Glangeaud.
— Contribution à l'étude des eaux souterraines. Courbes isochronochromatiques. Note de M. Marboutin.
— M. Guarini adresse un complément à ses expériences sur la télégraphie sans fil.
— M. Herrera adresse de Mexico une note sur les vacuoles contractiles de l'oléate d'ammoniaque en formation.

Séance du 18 février. — Sur une nouvelle forme des équations de la mécanique. Note de M. Poincaré.
— Sur la radio-activité des métaux. Note de M. Becquerel.
— Sur un nouveau composé gazeux, le fluorure de sulfuryle. Note de MM. Moissan et Lebeau.
Par l'action du fluor sur l'acide sulfureux en présence de la chaleur on obtient un composé gazeux incolore, le fluorure de sulfuryle. Ce corps bout à — 52°, il se solidifie dans l'oxygène liquide : il fond vers — 80°. D'après son analyse il serait représenté par la formule SO^2F^2.
— Sur les éthers aloylcyanomaloniques et les acides alcoylcyanacétiques qui en dérivent. Note de MM. Haller et G. Blanc.
En résumé il résulte de l'ensemble des recherches qui font l'objet de cette note que l'éther cyanomalonique renferme bien un groupe méthinique CH et que la substitution des radicaux alcooliques se porte sur cet hydrogène, puisque, dans tous les dérivés qu'on obtient en partant des éthers alcoylcyanomaloniques, les radicaux sont soudés à l'atome de carbone du groupe CH.
— Note sur une fistule congénitale lacrymo-pharyngo-faciale ouverte au-dessous de la narine droite. Note de M. Lannelongue.
— Sur la découverte d'un Oursin d'âge crétacé dans le Sahara oriental. Note de M. de Lapparent.
— De la propagation des ondes dans les fluides visqueux. Note de M. P. Duhem.
— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Le volume X de la publication des Œuvres de Galilée (en italien) ; 2° Un volume intitulé : *Physique biologique : osmose, tonométrie, cryoscopie*, par M. Dastre.
— Observations sur la variabilité de la planète (433) Eros, faites à l'Observatoire de Toulouse. Note de M. Rossard.
— Sur la variabilité lumineuse d'Eros. Note de M. André.
— Sur la déformation du paraboloïde quelconque. Note de M. Guichard.
— Sur le problème des isopérimètres. Note de M. Hurwitz.
— Sur des fonctions de deux variables analogues aux fonctions modulaires. Note de M. Alezais.
— Nouveau modèle d'oculaire à glace micrométrique. Note de M. Malassez.
— Sur l'absorption spécifique des rayons X par les sels métalliques. Note de MM. Hébert et Reynaud.
Le pouvoir absorbant des corps pour les raxons X croît avec le poids moléculaire.
— Sur l'hydrocinchonine. Note de MM. Jungfleisch et Léger.
La cinchonifine est identique à l'hydrocinchonine. Il résulte de là que pour se procurer de l'hydrocinchonine il suffit de traiter la cinchonine par l'acide sulfurique aqueux. Par ce procédé on a pu reconnaître dans toutes les cinchonines des proportions élevées d'hydrocinchonine.
— Sur la diphénylcarbodiazine. Note de M. Cazeneuve.
La diphénylcarbazone obtenue par l'action du sodium ou de la soude caustique sur la diphénylcarbazine, donne par oxydation de la diphénylcarbodiazine. Ce corps peut s'obtenir en faisant réagir l'acétate d'argent soit sur la diphénylcarbazide, soit sur la diphénylcarbazone. Le diphénylcarbodiazine cristallise en paillettes qui ne fondent pas, car elles se décomposent avec vivacité sous l'influence de la chaleur, comme le font les diazoïques. Bouillie avec de la potasse ou de la soude alcoolique, elle prend une belle teinte rouge et passe à l'état de diphénylcarbazone. La diphénylcarbodiazine se combine à poids moléculaires égaux avec les acides gras et les alcools.
— Sur un nouvel alcool dérivé du limonène. Note de M. Genvresse.
Le limonène refroidi par un mélange réfrigérant et traité par le peroxyde d'azote donne naissance à un nouvel alcool, le *limonénol*, qui bout à 135° sous 15 millimètres, déviant à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée, $\alpha_D = +19° 21'$ à $+17°$; sa densité est égale à 0,9669 à + 18°; son indice de réfraction est $n_D = 1{,}497$. C'est un alcool secondaire qui oxydé donne une acétone la limonénone liquide incolore à odeur agréable ; son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +16° 4'$ à $+20°$; sa densité est à la même température 0,9606; son indice de réfraction pour la raie D est égal à 1,487. Son oxime fond à 85°,5 ; elle est identique avec la carvoxime dont elle ne diffère que par son point de fusion.
— Transformation de l'acide diméthylacrylique en acide diméthylpyruvique. Note de MM. Bouveault et Wahl.
L'α-aminodiméthylacrylate d'éthyle chauffé à 100° en solution chlorhydrique donne une huile qui, distillée dans le vide, fournit un liquide bouillant à 65-69° sous 15 millimètres et de densité égale à 1,031 à 0°. Ce corps possède un oxygène cétonique, car il fournit une oxime fusible à 55° et une semicarbazone fusible à 95-96°. D'après ses propriétés ce produit n'est autre que le diméthylpyruvate d'éthyle, qui, chauffé avec de l'eau à 140-150° en tubes scellés, donne de l'acide diméthylpyruvique fusible à 31°. Son oxime fond à 163-165° et sa phénylhydrazone à 156-157°. Toutes ces données semblent démontrer

que c'est bien de l'acide diméthylpyruvique ; mais les divergences què l'on constate avec les propriétés des acides diméthylpyruviques obtenus jusqu'à présent ne permettent pas de conclure d'une façon absolue à la nature de l'acide en question.

— Action des acides monohalogénés de la série grasse sur la pyridine et la quinoléine. Note de MM. Simon et Dubreuil.

Quand on fait réagir la pyridine ou la quinoléine sur les dérivés monohalogénés des acides gras, on obtient des bétaïnes pyridiques et quinoléiques par l'intermédiaire des chlorhydrates neutres ou basiques. D'une manière générale, le cours de la réaction dépend des proportions relatives de l'acide et de la base. Si celle-ci est en excès et, pour préciser, si l'on emploie deux molécules de base pour une d'acide, la réaction conduit au chlorhydrate basique. Si la proportion de base tertiaire diminue, si, par exemple, on emploie des quantités équimoléculaires de base et d'acide, la quantité de bromhydrate basique diminue en même temps qu'apparaît d'une façon prépondérante le bromhydrate neutre.

— Sur les acides pyrogallolsulfoniques. Note de M. Delage.

On triture ensemble 25 grammes de pyrogallol bien pur avec 15 grammes d'acide sulfurique ordinaire ($D = 1,84$), puis on chauffe quelques instants au bain-marie. Avant que la matière se prenne en masse on ajoute 30 grammes d'acide pyrosulfurique cristallisé. Le produit forme peu à peu une masse dure que l'on reprend par un peu d'eau et abandonne dans le vide sec ; il cristallise peu à peu et l'on sépare les eaux-mères sulfuriques. On obtient aussi l'acide pyrogalloldisulfonique. Il cristallise avec 4 mol. d'eau. Il forme avec la baryte et la chaux des sels cristallisés et solubles dans l'eau.

— De l'hydrate de carbone de réserve dans les tubercules de l'avoine à chapelets. Note de M. Harlay.

250 grammes de tubercules, récoltés en décembre, sont broyés, mis à macérer dans 300 centimètres cubes d'une solution à 1/20 d'acétate de plomb neutre Après 18 heures de contact, on passe, on presse, on laisse reposer. Au bout d'un jour on filtre, on élimine le plomb par l'acide oxalique, celui-ci par $CaCO^3$ et après filtration on précipite par 6 volumes d'alcool à 90°. Le précipité visqueux se dépose, on fragmente le gâteau qu'il forme dans le fond du vase et on le dessèche dans le vide sulfurique, on le pulvérise et lave avec de l'alcool et on le dessèche de nouveau. Le produit obtenu est une poudre blanche ne réduisant pas la liqueur de Fehling, mais réduisant le nitrate d'argent ammoniacal ; il dévie la lumière polarisée $\alpha_D = - 44°,7$ Hydrolysé par de l'acide sulfurique très dilué par un séjour de 45 minutes à 100°, il donne du levulose que l'on peut caractériser par la réaction Seliwanoff (coloration rouge par action de HCl a 1/3 et résorcine à chaud). La partie non hydrolysée est un polysaccharide qui n'a pu être hydrolysé après 4 heures en solution neutre à 100°.

— Transmission nerveuse d'une excitation électrique instantanée, Note de M. Charpentier.

— Action physiologique du vin. Note de Roos.

L'usage quotidien du vin, même à dose relativement forte, n'est pas défavorable à l'organisme.

— Luminescence obtenue avec certains composés. Note de M. Raphael Dubois.

— Le globule rouge nucléé se comporte à la façon de la cellule végétale au point de vue de l'osmose, vis-à-vis de l'urée en solution. Note de M Quinton.

Séance du 25 février. — Apparition d'une étoile nouvelle dans la constellation de Persée. Note de M. Lœwy.

— Etudes sur la valeur agricole des terres de Madagascar. Note de MM. Müntz et Rousseaux.

Le sol du massif central est en général très pauvre, surtout celui des mamelons et des coteaux qui occupent la surface la plus considérable. Les vallées sont plus propices à la culture, car il s'y est formé de l'humus par suite de l'accumulation des matériaux fertilisants des terrains avoisinants. C'est sur les vallées que le colon doit porter ses efforts. Mais, vu leur étroitesse, elles conviennent surtout à la petite culture. Quant à la zone littorale, elle se présente dans des conditions de fertilité satisfaisante.

L'île considérée dans son ensemble est faiblement pourvue des matériaux nécessaires à la production des récoltes, et il ne semble pas qu'elle puisse être amenée à suffire aux besoins d'une population très dense. L'emploi des engrais paraît peu probable, car le prix de revient serait hors de proportion avec la plus-value des récoltes. Cependant, parmi les ressources naturelles propres à augmenter la fertilité, indépendamment des engrais que l'on peut obtenir dans l'île même, tels que fumier, matières fécales, etc., il en est une qui est très importante, c'est l'eau des rivières et des torrents si abondamment distribuée dans presque toutes les parties du pays, et qui peut être employée à l'arrosage. Non seulement elle agit comme excitatrice de la végétation, mais elle apporte encore en solution ou en suspension des éléments nutritifs.

— M. Maurice Meunier soumet à l'Académie un travail intitulé : « Note sur un projet d'appareil télégraphique. »

— Sur l'apparition d'une étoile nouvelle dans la constellation de Persée. Lettre de M. Flammarion.

— Sur les variations en grandeur et en position des satellites révélant l'existence d'une atmosphère cosmique. Note de Dom Lamey.

— Sur une certaine catégorie de fonctions transcendantes. Note de M. Ed. Maillet.

— Traces superficielles laissées par les outils dans le travail du sciage des métaux. Note de M. Vasseur.

— Sur les propriétés isolantes de la neige. Note de M. Bernard Brunhes.

— Sur certaines conditions de réversibilité. Note de M. Colson.

La reconstitution d'un corps dont les éléments restent dans un état initial ou final identique peut dépendre d'une cause accidentelle. Ainsi la réversibilité du carbonate d'argent peut être produite par la présence d'une petite quantité d'eau.

— Compressibilité des dissolutions. Note de M. Guinchant.

— Contribution à l'étude de l'indium. Note de MM Chabrié et Rengade.

Les aluns d'indi um et des métaux alcalins, cœsium et rubidium, se comportent en solution aqueuse chauffée comme celui d'indium et d'ammonium, ils se troublent ainsi que l'avait observé Rœssler pour ce dernier sel. L'ébullioscopie de l'acétylacétonate d'indium dans le bromure d'éthylène prouve que ce corps est trivalent ainsi que l'admettaient MM. V. et C. Meyer, et, de plus, ce corps doit, contrairement à l'opinion de ces deux savants, être rangé à côté des métaux à sesquioxyde, et surtout de l'aluminium.

— Sur un nouveau sulfate de molybdène cristallisé. Note de M. Bailhache.

Pour préparer ce nouveau sel, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution bouillante d'acide molybdique dans l'acide sulfurique; il se forme un dépôt cristallin formé de prismes d'un vert-olivâtre. Ce corps est formé des mêmes éléments que l'anhydride double MoO^3,SO^3, mais le molybdène s'y trouve à un degré inférieur d'oxydation. Chauffé dans un tube avec du chlorure ou du bromure de sodium, en présence d'un courant de CO^2, ce sel donne de l'oxychlorure ou de l'oxybromure de molybdène; si l'on continue à chauffer, le bioxyde de molybdène réagit sur le disulfate de sodium. Il se dégage de l'acide sulfureux et il reste du dimolybdate de sodium fondu.

— Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques (II). Éthers α-alcoyl-β-cétoniques. Note de M. Blaise.

Lorsque l'on condense les nitriles avec les éthers α-bromés des acides homologues de l'acide acétique en présence du zinc et qu'on décompose par l'eau, on obtient les éthers β-cétoniques mono ou dialcoylés en α. La réaction s'effectue aisément avec les nitriles acycliques et les éthers bromés des acides gras. Cette méthode est générale; parmi les corps qu'elle a permis de préparer, citons l'isopropylpropionylacétate d'éthyle qui bout à 108-109°, sous 21 millimètres; le butyrylisobutyrate d'éthyle, ébullition 108-110° sous 21 millimètres, d'où l'on obtient la propylisopropylcétone (ébullltion 129-130°) dont la semi-carbazone fond à 117-118°; l'isocaproylisobutyrate d'éthyle bouillant à 121-124° sous 20 millimètres, qui fournit l'isopropylisoamylcétone qui bout à 171-172°; sa semi-carbazone fond à 98-99°.

Le paratoluylisobutyrate d'éthyle bout à 169-172° sous 25 millimètres, le phénacétylisobutyrate d'éthyle, ébullition 164-165° sous 16 millimètres, donne la benzylisopropylcétone bouillant à 234-235° et dont la semi-carbazone fond à 140-141°.

— Action des dérivés organométallliques sur les éthers sels. Note de M. Béhal.

Les dérivés alcoylhalogénés du magnésium réagissent sur les éthers sels de la série cyclique. MM. Masson, Valeur, Tiffeneau et Sommelet ont entrepris, sous la direction de M. Béhal, une série de recherches sur ce sujet. La réaction peut être décomposée en trois phases.

Dans la première, il y aurait fixation d'une molécule d'un dérivé organo-métallique halogène sur l'éther sel :

I. $$R - \underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{C} - O - C^2H^5 + I - Mg - CH^3 = R - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O - Mg - I}{|}}{C}} - O - C^2H^5$$

Dans la seconde, une seconde molécule organométallique se fixe et élimine une molécule d'iodoalcoylate de magnésium :

II. $$R - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O - Mg - I}{|}}{C}} - O - C^2H^5 + I - Mg - CH^3 = R - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O - Mg - I}{|}}{C}} - CH^3 - I - Mg - O - C^2H^5$$

Enfin, dnns la troisième phase, il y a formation d'un carbure à fonction éthylénique :

III. $$R - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle O - Mg - I}{|}}{C}} - CH^3 = H - O - Mg - I + R - \overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C} = CH^2$$

Les corps ainsi obtenus se polymérisent avec une grande facilité et donnent naissance pour la plupart à des dimères bien cristallisés. Ces derniers chauffés à la pression ordinaire se décomposent en régénérant le monomère.

Les corps à chaîne propylénique s'oxydent par le permanganate en donnant des méthylcétones. Traités par l'iode et l'oxyde de mercure en solution alcoolique, comme l'a indiqué M. Bougault, ils donnent des corps se combinant au bisulfite. Ces corps ne sont pas des aldéhydes, mais des cétones; il y a eu transposition moléculaire et la chaine pseudopropylénique s'est tranformée en chaine propylique. C'est là une transformation intéressante qui n'a pas encore été indiquée.

— Synthèses d'alcools tertiaires de la série grasse. Note de M. Masson.

Sur les conseils de M. Béhal, l'auteur a étudié l'action des dérivés organométalliques sur les éthers dérivés des acides monobasiques de la série grasse; il a surtout utilisé les dérivés organiques du magnésium et seulement dans les cas des iodures de méthyle et d'éthyle. On prépare une solution éthérée de dérivé organométallique (2 molécules) et l'on y laisse tomber goutte à goutte l'éther sel (1 molécule). Quand tout est ajouté, on chauffe pendant 4 ou 5 heures au bain marie et on laisse reposer douze heures. On décompose alors par l'eau acidulée par l'acide acétique; on décante l'éther

surnageant et on le traite par une solution de bicarbonate de sodium pour enlever l'excès d'acide acétique, on distille cet éther au bain-marie et le résidu est chauffé avec de la potasse alcoolique pour saponifier le reste de l'éther sel qui n'aurait pas réagi. On distille l'alcool au bain-marie, on ajoute de l'eau au résidu pour dissoudre le sel de potasse. La couche surnageante est décantée, lavée à l'eau plusieurs fois, séchée sur le sulfate de soude anhydre et rectifiée. Avec les éthers sels des acides élevés de la série grasse, il est préférable, après saponification, d'entraîner l'alcool au moyen de la vapeur d'eau. Avec cette méthode on obtient des rendements de 80 à 85 $^0/_0$ en alcool tertiaire et 1 $^0/_0$ de carbure éthylénique correspondant.

— Sur les spectres d'absorption des indophénols et des colorants du triphénylméthane. Note de MM. Camichel et Bayrac.

— Sur la constitution du glucose. Note de M. L. J. Simon.

La formule linéaire donnée pour le glucose ne permet pas d'expliquer un certain nombre de points intéressants, tels que la stabilité des sucres réducteurs à l'état libre; la disposition de la fonction aldéhydique dans certains dérivés ; l'apparition d'une nouvelle isomérie pour les phénylhydrazone, oximes, etc.; la découverte des modifications particulières du glucose, du galactose et des autres aldoses. Il y a donc une isomérie en quelque sorte surnuméraire greffée superficiellement sur les isoméries fixes et stables. Il fallait donc s'attendre à ce que l'isomère aldéhydique ait un pouvoir rotatoire entre celui de chacun des deux autoisomères, pour les modifications α, β, γ, que M. Tanret a découvertes pour le glucose. C'est ce que l'expérience démontre.

La forme β du glucose, celle dont le pouvoir rotatoire prend immédiatement sa valeur limite, correspond à la formule aldéhydique.

Les formes α et γ qui possèdent la multirotation, c'est-à-dire, prennent en solution aqueuse des pouvoirs rotatoires immédiats variables, tendant en sens inverse l'un de l'autre vers le pouvoir de β, correspondent aux deux configurations stéréochimiques de la formule oxydique.

Pour les méthylglucosides de Fischer, le pouvoir rotatoire de la modification β est encore compris entre les pouvoirs rotatoires des deux méthylglucosides correspondants, et à peu près à la même distance de chacun d'eux.

Séance du 4 mars. — Sur une nouvelle étoile apparue récemment dans la constellation de Persée. Note de M. Janssen.

— Mire méridienne à miroir cylindrique. Note de M. Lippmann.

— Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium. Note de M. Moissan.

Par l'action du soufre sur l'ammoniac liquéfié, on obtient un nouveau corps, le sulfammonium $(AzH^3)^nS$, dont la composition varie suivant la température. Ce corps est de couleur rouge foncé, complètement dissociable à la pression et à la température ordinaire, qui possède la propriété de sulfurer à froid un grand nombre de corps simples ou composés.

— Méthode de dosage des sulfures, sulfhydrates, polysulfures, hyposulfites pouvant coexister en solution, en particulier dans les eaux minérales sulfureuses. Note de M. A. Gautier.

Voici la série des opérations :

1° On extrait par le vide l'hydrogène sulfuré libre ou à l'état de sulfhydrate de sulfure, que l'on reçoit dans une solution de sulfate d'argent; on pèse le sulfure d'argent formé.

2° On chasse l'hydrogène sulfuré des monosulfures, sulfures fixes par CO^2 et on reçoit dans du sulfate d'argent; le sulfure d'argent formé donne le poids du soufre combiné dans les sulfures fixes. S'il y a des polysulfures, il y a précipitation de soufre que l'on réunit en chauffant et que l'on pèse en le transformant en acide sulfurique et sulfate de baryum.

Les hyposulfites sont dosés par l'iode.

— Sur la germination dans l'eau distillée. Note de MM. Déhérain et Demoussy.

— Appareil photothérapique sans condensateur. Note de MM. Lortet et Genoud.

— M. le Secrétaire Perpétuel, signale : « Un traité théorique et pratique d'électrométallurgie », par Adolphe Minet.

— Observations des variations d'éclat de la planète Eros, faites à l'observation de Lyon. Note de MM. Guillaume, Le Cadet et Luizet.

— Sur les époques tropiques de la période de variation d'éclat de la planète Eros. Note de M. Luizet.

— Observations sur la nouvelle étoile de Persée. Note de M. Deslandres.

— Sur une certaine surface du troisième ordre. Note de M. Egorov.

— Sur les systèmes complets d'équations aux dérivées partielles. Note de M. Maillet.

— Pour obtenir des rayons de courtes longueurs d'onde, on peut utiliser l'effluve électrique, source intense de rayons violets et ultra-violets. Note de M. Leduc.

— Sur la propagation des oscillations hertziennes dans l'eau. Note de M. Gutton.

— Lois de transparence de la matière pour les rayons X. Note de M. L. Benoist.

— Sur la radio-activité induite provoquée par les sels de radium. Note de MM. Curie et Debierne.

— Sur une méthode nouvelle de détermination du poids atomique de l'uranium. Note de M. Aloy.

Cette méthode consiste à doser, dans un poids de nitrate d'uranium pur, qu'il n'est pas nécessaire de connaître, d'une part l'azote, mesuré en volume par la méthode de Dumas, et d'autre part l'uranium à l'état de UO^2. Le poids atomique de l'uranium se trouve ainsi déterminé par rapport à l'azote. On a trouvé ainsi le nombre 239,4 pour poids atomique par rapport à l'hydrogène.

— Étude thermique des chlorures d'aluminium ammoniacaux. Note de M. Baud.

Voici les nombres trouvés pour la formation de trois chlorures d'aluminium ammoniacaux :

(1)	Al^2Cl^6 sol. + 2 AzH^3 gaz = Al^2Cl^2. 2 AzH^3 sol.	+ 82,28 calories
(2)	Al^2Cl^6. 2 AzH^3 sol. + 8 AzH^3 gaz = Al^2Cl^6. 10 AzH^3 sol	+ 162,95 »
(3)	Al^2Cl^6. 10 AzH^3 sol. + 2 AzH^3 gaz = Al^2Cl^6. 12 AzH^3 sol	+ 23,00 »

— Sur les combinaisons organo-magnésiennes mixtes. Note de M. GRIGNARD.

L'étude des combinaisons organo-magnésiennes a conduit aux résultats suivants :

1° Elles sont solides et non spontanément inflammables à l'air.

2° Elles se forment sans mise en liberté de bromure ou d'iodure de magnésium.

3° Par copulation avec les aldéhydes ou des cétones, elles donnent des composés qui renferment tout l'halogène employé et qui, par l'action de l'eau, se décomposent avec formation d'un alcool tertiaire ou secondaire sans dégagement d'aucun gaz. Le rendement de ces opérations par rapport a l'éther halogéné est supérieur à 50 %. Toutes ces raisons concourent à faire admettre la formule RMgI ou RMgBr, R désignant un radical alcoolique saturé; avec un radical incomplet les résultats sont différents.

— Sur un isomère de l'anéthol et sur la constitution de ce dernier. Note de MM. BÉHAL et TIFFENEAU.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur l'anisate de méthyle on obtient, à la fois le parapseudopropénylanisol et son dimère. On les sépare par entraînement au moyen de la vapeur d'eau; seul le monomère est volatil dans ces conditions. Le parapseudopropénylanisol se présente sous forme de cristaux fusibles à 32°. Il bout à 222°, sous la pression ordinaire. Il possède l'odeur mixte de l'anéthol et de l'estragol. Son dimère fond à 58° et distille dans le vide sans décomposition; chauffé à la pression ordinaire, la température monte à 350° et il y a dédoublement et distillation du monomère. Ce dimère ne fixe plus le brome par addition, ce qui indique que la condensation s'est faite par la fonction éthylénique.

Le propénylanisol traité en présence le l'alcool par l'iode et l'oxyde de mercure, comme l'a indiqué M. Bougault pour l'anéthol, ne donne pas l'aldéhyde. Il se forme un corps bouillant à 264° sous la pression ordinaire, donnant une combinaison bisulfitique et une oxime soluble dans le benzène et fusible à 75°. Il ne fournit pas d'acide quand on le traite par la potasse alcoolique; traité par le brome en liqueur alcaline, il se décompose en bromoforme et acide anisique ; enfin il ne recolore pas la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Ce nouveau dérivé n'est donc pas un aldéhyde, mais une cétone; il n'est pas identique au corps obtenu par M. Bougault avec l'anéthol et auquel ce chimiste attribue la formule :

$$CH^3 . O - C^6H^4 - CH \begin{cases} CHO \\ CH^3 \end{cases}$$

Il y a donc eu une migration, et par suite transformation du groupe pseudo-propénylique en chaîne propylique. M. Bougault avait conclu de ses recherches, mais avec réserve, que l'anéthol contenait une chaîne triméthylénique. Il n'en est rien, c'est une chaîne propylénique qui existe dans ce corps dont la synthèse a été réalisée au moyen de l'iodure de magnésium éthyle et de l'aldéhyde anisique. Il se produit ainsi directement de l'anéthol sans polymère.

La vanilline traitée par l'iodure de magnésium éthyle donne de l'isoengénol caractérisé par le point de fusion de son dérivé benzoylé qui fond à 103°.

— Sur les phénylhydrazones du *d* glucose et leur multirotation. Note de MM. L. J. SIMON et H. BERNARD.

La phénylhydrazone de Skraup présente un pouvoir rotatoire qui va en augmentant. En solution alcoolique la limite qui était de — 52°,9 en solution aqueuse au bout de 24 heures n'atteint que — 22°,5 après 36 heures. La potasse accélère la multirotation sans changer la limite ; l'acide chlorhydrique à faible dose agit comme la potasse, mais à un degré plus élevé ; il accélère la multirotation sans en changer la limite.

La phénylhydrazone de Fischer, qui est très difficile à obtenir, présente la particularité suivante. En solution à 4 % elle fournit au bout de vingt cinq minutes un pouvoir rotatoire égal à — 66°,57, celle de Skraup ne donne que — 6°,84. Ce pouvoir rotatoire, au lieu d'augmenter comme pour cette dernière, décroit jusqu'à la limite correspondant à son isomère, c'est-à-dire voisine de 52°. M. Simon attribue à ces deux hydrazones les schémas stéréoisomères correspondant à la formule oxydique

$$CH^2OH - CHOH - \underbrace{CH - CHOH - CHOH - CH}_{O} - AzH - AzH - C^6H^5$$

la phénylhydrazone dissoute à pouvoir rotatoire invariable étant représentée par la formule aldéhydique.

— Méthode générale de synthèse des naphtènes. Note de MM. SABATIER et SENDERENS.

Le nickel réduit permet d'obtenir à une température peu élevée l'hydrogénation directe des carbures cycliques. On a préparé de cette façon l'hexanaphtène, ou cyclohexane, à partir de la benzine. En s'adressant aux homologues supérieurs de ce carbone on a préparé toute une série de naphtènes dont la plupart existent dans les pétroles du Caucase. Il suffit pour les obtenir de faire passer les vapeurs du carbure cyclique sur le nickel réduit chauffé entre 170° et 200°. Les cyclohexanes qui prennent ainsi naissance se retransforment en présence du nickel réduit, à une température supérieure à 300°, partiellement en carbure aromatique correspondant avec formation de méthane et production de charbon.

— Sur la constitution du gentianose. Note de MM. BOURQUELOT et HERISSEY.

L'hydrolyse complète du gentianose donne deux molécules de dextrose et 1 molécule de levulose. L'hydrolyse incomplète produit 4 molécule de levulose et 1 molécule d'un sucre intermédiaire, la gentiohexobiose pouvant donner par hydrolyse ultérieure 2 molécules de dextrose.

— Traitement par l'oxygène, à la pression atmosphérique, de l'homme empoisonné par l'oxyde de carbone. Note de M. GRÉHANT.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 13 février 1901

Le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Louis Durand, l'un des fondateurs de la maison Durand et Huguenin. M. Durand devait uniquement à son travail et à ses capacités la haute situation industrielle qu'il a occupée.

Membre, depuis de longues années, du comité de chimie, au sein duquel il comptait beaucoup d'amis, il fréquentait assidûment les séances avant que la création de l'établissement de Saint-Fons l'eût appelé à Lyon, où il passa les dernières années de sa vie. L'industrie de l'impression lui doit la première application du zinc en poudre et les Bulletins renferment un de ses travaux concernant les phtaléines de l'acide pyrogallique.

Le comité exprime à Madame Durand, ainsi qu'à sa famille tout entière, si cruellement éprouvée depuis quelques années, les regrets profonds que lui cause ce nouveau deuil, auquel la rédaction du *Moniteur scientifique* se fait un devoir de s'associer.

M. Jules Brand a étudié l'action des diazoïques sur la laine. Il a constaté que les couleurs engendrées par copulation avec les diazoïques sur cette fibre, ainsi que la teinture de la laine par l'acide chromotropique donnent des nuances un peu ternies par suite d'une réaction secondaire des diazoïques sur la fibre animale, réaction qui fait l'objet de sa note et qui consisterait en une réduction. Il résulte de cette étude, comme fait accessoire que le dinitrodiazoamidobenzol peut servir d'indicateur dans l'analyse volumétrique aussi bien que la phénolphtaléine. — Le comité vote l'impression de cette note au Bulletin.

M. Stricker a fait un rapport sur une application des couleurs azoïques sur bistre de manganèse, décrite par MM. Félix Binder et Ch. Zundel, dans un pli cacheté du 15 septembre 1889.

M. Henri Bourry présente un rapport sur le nouveau mordant proposé par M. Camille Favre.

Concours au prix 31. — Devise *Quid novi?* L'auteur propose l'extraction, des tourteaux de colza, d'un albuminoïde végétal, dont le prix de revient serait dix fois inférieur à celui de l'albumine. C'est probablement de la légumine qu'il s'agit. Le comité prie l'auteur de lui envoyer 500 grammes de produit pour faire les essais.

Concours au prix 35. — Devise *Aus der Praxis für die Praxis.* — L'auteur propose, pour débarrasser les écrus des taches de graisse minérale provenant du tissage, de trier les pièces tachées et de les soumettre à un passage en eau, savon et ammoniaque, additionnés d'un liquide détersif, composé de :

400 centimètres cubes d'éther
400 » » de benzine
200 » » de tétrachlorure de carbone

Ce mélange coûte environ 1 fr. le litre. Il s'étale en nappe mince sur le bain de savon et finit par s'émulsionner. Le passage se donne dans une petite machine continue où la pièce reste un moment.

L'auteur voit la nouveauté de son invention dans l'ensemble de l'opération. Mais il semble n'avoir pas bien saisi les conditions du prix proposé par la Société, et qui manque de développement.

Le dégraissage ne doit pas former une opération à part, il ne doit pas exiger de triage supplémentaire, il doit au contraire rentrer dans l'une des opérations courantes du blanchiment et ne peut consister que dans l'addition d'une drogue, soit à l'acidage, soit à l'un des lessivages. L'acide phénique, proposé dans ce but, il y a quelques années, et qu'on ajoutait simplement à la lessive de soude, répondait bien à la donnée du prix, mais son action souvent irrégulière n'est pas radicale, et sous ce rapport il n'a pas résolu le problème bien qu'il ait réalisé, dans la voie voulue, un progrès réel.

Le comité juge, en conséquence, que la solution proposée dans le travail intitulé *Praxis* ne répond pas aux exigences du prix 35, et décide le classement de cette demande aux archives.

M. Dépierre fait remarquer à ce propos qu'il a employé avantageusement, dans le même but, du kaolin saturé de tétrachlorure de carbone. Les pièces étaient vérifiées avant blanchiment et les taches apparentes badigeonnées avec cette pâte.

Le pli cacheté de M. Wilhelm, du 15 mars 1900, donne des détails supplémentaires sur une fabrication enlevage sur bleu d'indoïne au tannin. — Renvoi à M. Grosheintz.

Dans un pli cacheté du 17 août 1900, M. Alb. Scheurer décrit une fabrication basée sur la production du phosphate de chrome sur uni à l'oxyde de chrome :

1° Le phosphate acide d'ammoniaque imprimé sur oxyde de chrome uni produit par vaporisage un phosphate de chrome vert étudié par M. Binder. On obtient ainsi un dessin vert sur fond oxyde de chrome grisâtre. On peut, à cette fabrication, associer un blanc enlevage. Le lactate stannique se prête bien à cet enlevage et permet d'obtenir une impression nette.

2° Lorsqu'on teint en bichromate la fabrication précédente, le fond, qui est de l'oxyde de chrome, se teint en mode-noisette (chromate de chrome), tandis que le phosphate vert résiste parfaitement à cette teinture. On obtient ainsi un dessin vert sur fond mode.

Le pli cacheté de M. Bukowiecki, concernant un enlevage à la soude, glucose, glycérine et sel d'étain sur unis teints en colorants azoïques basiques au tannin, est renvoyé à l'examen de M. Grosheintz.

M. Freyss fait part d'une propriété très curieuse du percarbonate de potassium qu'il a observée. Ce corps oxyde quantitativement l'aniline et la transforme en nitrobenzine.

CORRESPONDANCE

La reproduction de la conférence de M. le docteur Brunck sur la synthèse de l'indigo et les observations qu'elle nous a suggérées nous ont valu une lettre de la *Badische Anilin und Soda Fabrik* dont nous donnons ci-après la traduction :

Ludwigshafen-sur-Rhin, le 12 mars 1901.

« Monsieur le Docteur G. Quesneville, 12, rue de Buci, Paris.

« Nous nous permettons une courte observation au sujet de la reproduction dans votre honorable « Revue de la conférence du Dr Brunck sur la synthèse de l'indigo.

« Nous prenons note de vos « Observations » ajoutées à la reproduction sans nous y arrêter plus « longuement. Par contre, nous tenons à rectifier en quelques mots la dernière phrase.

« Il n'est pas exact que le procédé de préparation de l'indigo par le toluène au moyen des trois opé- « rations indiquées par vous ait été trouvé dans les laboratoires de la *Société chimique des Usines du* « *Rhône*, à Lyon. Il est d'abord certain que cette maison n'a pas été la première à préparer de l'o-nitro- « toluène avec du toluène; il est d'autre part établi que c'est M. A. Baeyer et non la maison en question « qui a découvert le procédé de transformation en indigo de l'o-nitrobenzaldéhyde.

« En ce qui concerne enfin la production directe de l'o-nitrobenzaldéhyde en partant de l'o-nitro- « toluène, seul procédé qui ait été l'objet d'études approfondies de la part de la *Société chimique des* « *Usines du Rhône*, procédé qu'elle a combiné aux deux autres, M. Brunck a expressément tenu compte « de ce fait dans sa conférence (p. 161 du *Mon. scient.*) ainsi que de nos propres travaux à ce sujet.

« Agréez, etc. *Badische Anilin und Sodafabrik.* »

Il n'a pu venir à l'esprit de personne que nous revendiquions pour la Société de Lyon le mérite d'avoir été la première à préparer l'o-nitro-toluène. Il serait, d'autre part, puéril de prétendre que ce n'est pas M. A. Baeyer qui, le premier en 1882, a démontré que l'o-nitro-benzaldéhyde pouvait être transformé en indigo.

Mais, par contre, il est exact — contrairement au dire de la *Badische Anilin und Sodafabrik* — que le procédé de préparation de l'indigo par le toluène au moyen des trois opérations indiquées par nous a été trouvé à Lyon. En effet, personne n'a auparavant transformé en trois opérations le toluène en indigo, parce que personne avant la Société de Lyon n'a été capable de fabriquer l'o-nitro-benzaldéhyde avec de l'o-nitro-toluène par oxydation directe.

C'est en 1897 que la Société de Lyon a pris les premiers brevets pour l'oxydation directe du groupe méthylique; ces brevets mentionnent déjà que l'o-nitrobenzaldéhyde peut s'obtenir par ce procédé.

Dans certains pays, la Société de Lyon a jugé nécessaire de breveter, par des additions, des modes opératoires spéciaux qui, toujours dans le cadre des revendications de 1897, permettent de varier les conditions de travail.

Nous savons du reste qu'au commencement de 1889 la B.A.S.F. a eu connaissance que la Société de Lyon avait réussi à fabriquer l'indigo en oxydant directement l'o-nitro-toluène; les deux maisons ont même correspondu pendant plusieurs mois au sujet d'un projet d'exploitation en commun de cette invention.

En novembre 1899 la *Badische Anilin und Sodafabrik* a demandé, de son côté, des brevets pour l'oxydation directe de l'o-nitro-toluène par le bioxyde de manganèse. Les brevets ne sont pas encore accordés dans tous les pays d'examen préalable, il serait donc prématuré d'en discuter la valeur légale. En aucun cas on ne peut en tirer un argument pour associer la *Badische Anilin und Sodafabrik* à la Société de Lyon dans son invention.

La *Badische Anilin und Sodafabrik* avait essayé une première fois d'oxyder directement l'o-nitrotoluène, ceci peu après 1886; d'après M. Brunck lui-même, « ces expériences furent très peu satisfaisantes et semblèrent n'offrir aucun intérêt au point de vue pratique ».

Si, depuis fin 1899, la *Badische Aniln und Sodafabrik* a repris l'étude de cette question, il paraît à peu près certain que le succès de la Société de Lyon en a été la cause directe.

Ni l'insuccès de 1886 ni les brevets de fin 1899 n'autorisent, à notre avis, la *Badische Anilin und Sodafabrik* à réclamer une part dans la découverte du procédé direct de préparation de l'indigo par le toluène.

La Rédaction.

ERRATA (corrigés)

Livraison de mars 1901, p. 162 ; au lieu de : Hermann, lire : Heumann.

Même livraison, p. 161, ligne 22 ; au lieu de : Gillard, lire : Gilliard ; même page, ligne 57, au lieu de : sans produit, lire : sous-produit.

Même livraison, p. 193, ligne 26 ; au lieu de : 80 grammes, lire : 80 %.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe — 1re PARTIE

Livraison 713 — **MAI** — **Année 1901**

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900 (1)

Par **MM. P. Glœss** et **R. Bernard**

(*Suite*)

Exposition Nationale

I. — Industrie du soufre raffiné

On compte actuellement en France 12 grandes raffineries de soufre, dont six à Marseille, une à Cette, une à Frontignan, une à Narbonne, une à la Nouvelle, une à Bergerac et une à Dunkerque. Cinq d'entre elles ont exposé.

La maison *A Boude et fils*, 8, rue Saint-Jacques (Marseille), exposait des soufres bruts, du soufre sublimé, du soufre raffiné en canons, du soufre candi en blocs et en pains, et du soufre trituré. L'usine « A Boude et fils » est située à Marseille à proximité de la gare du sud. Elle possède quatorze fours et autant de condensateurs, des meules, des blutoirs, etc., susceptibles de triturer 20 000 kilogrammes de soufre par jour, des appareils mécaniques pour le tamisage et la mise en sacs et des ateliers de forge et de tonnellerie. Tout ses ateliers sont desservis par des voies ferrées.

La production de l'usine A Boude comprend une moyenne journalière de 25 000 kilogrammes de fleur de soufre (obtenu par un procédé spécial de sublimation, breveté, qui supprime la production onéreuse du soufre candi) et 10 000 kilogrammes de soufre en canons.

Elle a obtenu de très nombreuses récompenses aux expositions, notamment : une mention honorable (Paris 1855), une médaille d'argent (Paris 1867), une médaille de 1re classe (Marseille 1861), une grande médaille (Philadelphie 1876), une première récompense (Sydney 1881), une médaille de 1er ordre (Melbourne 1881) et deux diplômes d'honneur (Bordeaux 1865 et Anvers 1885). Elle était hors concours aux expositions de Paris 1878, 1889 et 1900, Bordeaux 1882 et 1892, Amsterdam 1883, Marseille 1886, Moscou 1891 et Chicago 1893. En outre, M. Fréderic Boude était membre du jury des expositions de Paris 1878, 1889 et 1900, de Marseille 1879 et 1886, de Bordeaux 1882, et 1895, d'Amsterdam 1883, de Nice 1884 et membre des Comités d'Admission de l'Exposition de 1900, à la suite de laquelle il fut promu officier de la Légion d'Honneur. Quant à M. Paul Boude, il était membre du jury des Expositions de Barcelone 1888 et de Chicago 1893, et membre des Comités d'admission à l'Exposition de Sidney 1880. Il est chevalier de la Légion d'Honneur depuis 1894.

La Compagnie Franco-Espagnole des mines de soufre de Lorca (Espagne), 6, cité Trévise (Paris), exposait des fleurs de soufre spécialement fabriquées pour le traitement des maladies de la vigne et la fabrication du caoutchouc, du soufre trituré, du soufre en canons, du soufre candi et des soufres bruts. — Cette société possède une raffinerie de soufre à Frontignan (Hérault). Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Louis Esmieu*, 11, rue de la République (Marseille), exposait du soufre sublimé, du soufre raffiné, du soufre trituré, du soufre en canons et des mèches soufrées. — Cette maison a été fondée en 1863, sous la raison sociale Esmieu frères, par MM. Jacques et Louis Esmieu. Elle s'occupait à l'origine de la vente des produits chimiques et devint bientôt une des plus importantes

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1901

de Marseille. Resté seul chef de l'affaire en 1869, M Louis Esmieu joignit à son commerce, en 1878, l'exploitation d'une raffinerie de soufre située à Saint-Louis, banlieue de Marseille. M. Louis Esmieu fit construire en 1884 une usine modèle, avenue d'Arene, 330.

Dans cette usine fut installé tout un outillage pour la fabrication des mèches soufrées dont la consommation s'accroissait chaque jour. M. Louis Esmieu s'est rendu tout dernièrement acquéreur de la grande usine sise au Port des Goudes qui appartenait auparavant à M. O. Renard et il est à même maintenant de fabriquer annuellement 8 millions de kilogrammes de soufre sublimé. Il a obtenu une médaille de bronze à l'Exposition universelle de Paris de 1889, deux médailles de bronze à celles de Barcelone (1888) et une médaille d'argent à celle de Paris (1900).

La Raffinerie de soufre normale Meffren père et fils. G. Demery successeur, 52, rue Saint-Ferréol (Marseille), exposait du soufre et des mèches soufrées. — Cette maison a été fondée en 1897, son usine de la Cabucelle s'occupe spécialement du traitement des soufres bruts de Sicile, qu'elle transforme en fleur de soufre sublimée, en soufre raffiné et trituré, en soufre raffiné, en canons, en mèches soufrées sur papier et sur toile et en soufrettes sur coton dites « soufrettes marseillaises » dont elle fabrique annuellement 200 000 kilogrammes environ. Ces divers produits sont obtenus par des procédés nouveaux brevetés par M. G. Démery et qui permettent l'obtention d'une fleur de soufre d'une finesse et d'une adhérence remarquable Le jury de l'Exposition de 1900 a encouragé ses efforts en lui décernant une mention honorable

La maison *Schlœsing frères* et Cie (Marseille), exposait du soufre sous différentes formes. Elle a obtenu une médaille d'or.

La *Société des produits chimiques de Marseille Lestaque*, exposait du soufre sublimé (1).

II. — Industrie des sels et autres dérivés extraits des varechs

La maison *A. Carof* (Ploudalmézeau, Finistère), exposait des produits chimiques extraits des varechs iode, brome, iodure et bromure de potassium, sulfate de potassium). Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *G. Derrien* (Pont l'Abbé, Finistère), exposait de l'iode et des dérivés de l'iode. Elle a obtenu une médaille d'or

La maison *Glaizot frères* (à Aberwrach, Finistère), exposait de l'iode, du brome, de l'iodure de potassium, du bromure et du chlorure de potassium, du sulfate de potassium et du sel de varechs. Elle a obtenu une médaille d'argent (Paris 1878) et deux médailles d'or (Paris 1889 et 1900).

La maison *De Léclu*s*e Trevedal frères* (Audierne, Finistère), exposait des produits chimiques extraits des varechs Elle a obtenu une médaille d'or

La maison *Le Glo*a*hec et fils aîné* (Saint-Pierre Quiberon, Morbihan), exposait des produits chimiques extraits des varechs (iode de 1re sublimation, iode de 2m sublimation, iodure et chlorure de potassium). Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Georges Laureau et Cie* (Quiberon, Morbihan), exposait des extraits de plantes marines, apprêts, empois, gommes, produits alimentaires, et de la Kermarine pour accumulateurs. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *H. Levasseur et Cie*, au Conquet (Finistère), exposait des produits chimiques extraits des varechs (iode brome, iodure et bromure de potassium, iodures de mercure et de plomb, iodoforme chlorures de sodium et de potassium, sulfates de potasse et de soude, soude de varechs et marcs de soude pour engrais. Cette maison a été fondée en 1824.

Jusqu'en 1845, l'usine du Conquet avait pris peu d'extension, mais depuis lors son importance s'est constamment accrue. Actuellement sa production est à peu près double de ce qu'elle était en 1862, lors de l'Exposition Universelle de Londres, époque à laquelle l'usine du Conquet occupait 50 ouvriers pour sa fabrication et 1 200 personnes pour la récolte du varechs, consommait de 1 500 000 à 2 000 000 kilogrammes de soude brute de varechs par an et fabriquait annuellement de 250 000 à 300 000 kilogrammes de chlorure de sodium, 200 à 250 000 kilogrammes de chlorure de potassium à 92 %, 90 000 à 120 000 kilogrammes de sulfate de potasse cristallisé, 15 à 20 000 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé, 4 000 à 4 500 kilogrammes d'iode pur, 4 000 à 4 500 kilogrammes d'iodure de potassium 7 à 800 kilogrammes de brome pur, 5 à 600 kilogrammes de bromure de potassium et 12 000 à 15 000 hectolitres de charrées de soude de varechs utilisable comme engrais.

L'usine du Conquet a obtenu de nombreuses récompenses aux expositions, et notamment : une médaille d'argent (Paris 1849), une médaille de 1re classe (Paris 1855), deux médailles (Londres 1862 et Dublin 1865), une médaille de progrès (Vienne 1873), huit diplômes d'honneur (Nantet 1861, Angers 1864, Bayonne 1864, Chaumont 1865, Bordeaux 1865, Arcachon 1866, Le Havre

---

(1) Voir la notice page 299.

1868 et Naples 1868) et sept médailles d'or (Rennes 1859, Bordeaux 1860, Boulogne 1867, Paris 1867, 1878, 1889 et 1900).

Elle était hors concours et membre du jury à l'Exposition Universelle de Lyon 1872.

III. — Grande industrie chimique minérale

La Borax Consolidated Limited (siège à Londres), exposait du borax, des acides boriques, des borates et des minerais de bore. — Cette Société au capital de 35 millions, a racheté les établissements et mines de borax appartenant à M. Desmazures ainsi que toutes les autres usines et mines de borax existant en France, en Angleterre, en Amérique et en Asie. Les minerais qu'elle extrait sont de deux types différents. L'un, appelé improprement *boracite*, est du borate de chaux presque pur que l'on trouve dans une gangue (gypse pourri) dans l'ancienne Mysie L'autre, appelé boro-natro-calcite, est un mélange de borate de chaux et de soude avec du chlorure de sodium.

Ce minerai s'exploite dans les deux Amériques. Tandis que la boracite est un minerai pur à composition constante, la boro-natro-calcite est de composition variable. C'est ce qui a donné l'idée à la « Borax Consolidated Limited » de proposer aux fabricants d'émaux l'emploi de la boracite pour remplacer le borax dans la composition des émaux. Les essais poursuivis pendant longtemps ont pleinement réussi et de grandes usines aujoud'hui n'emploient plus d'autres composés du bore que le minerai lui-même. Du reste le *Moniteur Scientifique* a rendu compte (1) des heureux résultats obtenus par l'emploi de la boracite avec la *pandermite* (qui est de la boracite enrichie), dans les diverses compositions d'émaux. L'un des produits les plus curieux exposés par la « Borax Consolidated Limited » est le borax « dit pour bijoutiers ». Ce produit, qui a exactement la même composition que le borax ordinaire, est cristallisé d'une façon spéciale. Il est prismatique, sans clivage, n'est pas fragile et est doué d'une certaine sonorité. Il est employé spécialement pour la soudure des métaux précieux et permet, grâce à sa forme, des travaux artistiques qui seraient impossibles autrement A côté des divers borates exposés par la Société et n'ayant jusqu'ici qu'un caractère purement scientifique, se trouve naturellement le borax ordinaire. Ce produit, qui valait il y a trente ans deux cents francs les 100 kilogrammes, en vaut à peine cinquante aujourd'hui, grâce aux progrès réalisés dans sa fabrication En place des anciens procédés qui employaient l'acide chlorhydrique et obligeaient à passer par l'acide borique pour obtenir le borax, on obtient aujourd'hui le borate de soude directement du minerai traité par le carbonate de soude.

L'acide borique est extrait également directement du minerai traité par l'acide sulfurique. On obtient ce produit absolument pur en France. On l'emploie sous forme de paillettes dont les principales qualités doivent être l'éclat et la légèreté. La paillette exposée par la Borax Consolidated Limited ne pesait que 450 grammes au litre.

Pour vulgariser l'emploi des produits du bore comme antiseptiques et astringents, la Borax Consolidated produit le « biborax oriental » qui n'est autre que du borax pur raffiné par des procédés spéciaux.

La Borax Consolidated Limited a obtenu pour son exposition une médaille d'or.

La maison *Paul Collette* (Nevers, Nièvre) exposait de l'acide sulfurique et des phosphates. Elle a obtenu une médaille d'or.

La Compagnie des engrais et produits chimiques de l'Est (31, rue du Bât d'Argent, Lyon), exposait du phosphate de chaux naturel, du phosphate de chaux moulu, de l'acide sulfurique, des superphosphates, des engrais, du sulfate de fer et des produits agricoles. Cette Société, au capital de 875 000 francs, possède deux usines situées à Dijon (Côte d'Or) et à Vernois-sur-Mance (Haute-Saône). Elle a obtenu une médaille de bronze.

La Compagnie Générale des produits chimiques du Midi (51, rue Saint-Ferréol, Marseille), exposait du sel marin, des engrais chimiques, des acides minéraux (sulfurique, nitrique et chlorhydrique, du chlorure de chaux, du sulfate de soude, du carbonate de soude, des cristaux de soude, du bicarbonate de soude, des sulfates de fer et de cuivre, du superphosphate de chaux, du superphosphate d'os, du noir d'os, du sulfate d'ammoniaque, des nitrates de soude et de potasse, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse et des sels marins de diverses qualités. Cette Société a obtenu une médaille d'or à l'Exposition de Paris 1878, une médaille d'or à celle de Paris 1900 et une grande médaille à celle de Londres 1851

La Compagnie du phospho-guano (Paris, 60, rue de Bondy), exposait de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, des pyrites, des résidus de pyrites, du cuivre et des sels de cuivre, du nitrate de soude, du chlorure de potassium, des sels de potasse, du sulfate d'ammoniaque, des superphosphates et des engrais composés.

Cette Société possède deux usines situées l'une à la Rivière Saint-Sauveur (Calvados), l'autre à La Pallice (Charente-Inférieure). Ces deux usines consomment annuellement environ 20 000 tonnes de pyrites cuivreuses en roches. Elles possèdent des chambres de plomb d'une capacité de

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, octobre 1898, p. 689.

24 000 mètres cubes qui produisent suivant les saisons de 4 à 6 kilogrammes d'acide sulfurique par mètre cube et par 24 heures

Les appareils de condensation y ont été l'objet d'une étude toute spéciale. Les produits de la Compagnie du phospho-guano se distinguent surtout par leur solubilisation parfaite et par leur teneur très élevée en acide phosphorique soluble.

La Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue (ancienne maison Péchiney et Cie), 9, rue Grolée, Lyon, exposait du sel marin, des produits dérivés des eaux-mères salinières, des produits chimiques dérivés du sel marin, du sulfate de cuivre, de l'alumine et des sels d'alumine. Les établissements de cette Société comprennent : un salin et une usine pour le traitement des eaux-mères à Giraud (Camargue), une usine de produits chimiques à Salindres (Gard) et une usine pour la fabrication de l'aluminium à Calypso près Saint-Michel de Maurienne.

1° *Salin et usine de Giraud.* — Le salin de Giraud occupe sur la rive droite du Grand Rhône, en face de Port-Saint-Louis-du-Rhône, une superficie de 5 000 hectares. Il fournit à la Société du sel marin et des eaux-mères, qui, traitées à l'usine de Giraud par le procédé Balard, laissent déposer des sels de potasse et de magnésie.

L'usine de Giraud produit annuellement d'importantes quantités de sels magnésiens et potassiques et 150 000 tonnes de sel marin. Ce sel trouve son écoulement dans la fabrication de soude de l'usine de Salindres et dans l'usine que possède aux Salins de Giraud la Société Solvay et Cie.

2° *Usine de Salindres.* — L'usine de Salindres est une fabrique de soude Leblanc. Elle ne vend ni acide sulfurique ni acide chlorhydrique, ni sulfate de soude, la totalité du sulfate de soude étant transformée en soude caustique et en sel de soude (cristaux) et la totalité de l'acide chlorhydrique étant utilisé dans la fabrication du chlorure de chaux et des chlorates à Calypso.

3. *Usine de Calypso.* — Les premières installations de cette usine sont dues à M. Minet. Elle a été dans la suite dirigée et considérablement agrandie par M. Secrétan, puis vendue à la Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue. Elle possède une force de 3 600 chevaux et fabrique l'aluminium par le procédé de Hall, consistant dans l'électrolyse de l'alumine pure dissoute dans un bain de fluorures tenus en fusion par la chaleur de l'arc électrique.

La Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue a obtenu une « prize medal » (Londres 1862), deux médailles d'or (Paris 1867 et 1889), un diplôme d'honneur (Vienne 1873), une grande médaille d'or (Paris 1878) et deux grands prix (Paris 1889 et 1900).

La maison *Corbin et Cie*, à Chedde (Haute-Savoie) et Lancey (Isère), exposait des celluloses blanchies par voie électrolytique, des chlorates, des perchlorates et du carbure de calcium. Cette maison, fondée en 1889, a son siège social à Lancey (Isère). Elle fabrique des celluloses blanchies et écrues à Lancey et des produits chimiques électrolytiques à Chedde. L'usine de Lancey produit annuellement 2 000 tonnes de celluloses écrues et 1 000 tonnes de celluloses blanchies. Ces celluloses sont employées dans les papeteries de la région comme succédanés des chiffons de toutes sortes La matière première est généralement le sapin et l'épicéa provenant de la région des Alpes et, pour certaines qualités, de la Finlande et de la Suède. Les pâtes écrues sont blanchies par des procédés électrolytiques spéciaux dus à M. Corbin (électrolyse du chlorure de sodium seul). Le personnel ouvrier de l'usine se compose de soixante hommes et de quarante femmes La puissance hydraulique qu'elle utilise est de 700 chevaux (sous une chute de 500 mètres). Les usines de Chedde produisent annuellement 3 000 tonnes de chlorates et de perchlorates alcalins (servant dans la fabrication des allumettes, en teinture et en pyrotechnie) et 1 000 tonnes de carbure de calcium. Les chlorates et les perchlorates qu'elle fabrique sont vendus à l'étranger, principalement en Allemagne, en Italie, en Amérique et au Japon. Le carbure de calcium est vendu dans la région, en Italie et en Suisse. Les procédés de fabrication des chlorates sont entièrement électrolytiques et dus à M. Corbin. Pour le carbure, l'usine emploie les procédés Bullier. Le personnel ouvrier de l'usine se compose de cent hommes environ. La puissance hydraulique qu'elle utilise est de 12 000 chevaux empruntés à la rivière de l'Arve sous une chute de 140 mètres (8 m^3 par seconde). Une fabrique d'électrodes pour les fours électriques est annexée à l'usine de Chedde. Elle produit des électrodes de 1,50 m. de long sur 0,50 m. de côté. La direction technique et commerciale de l'établissement appartient à MM. G. Bergès et P. Corbin, assistés d'un directeur et d'un chef de fabrication dans chaque usine. Un laboratoire spécial de recherches, avec trois chimistes, étudie constamment à Chedde les progrès à introduire dans les fabrications. La maison Corbin et Cie a reçu une médaille d'or à l'Exposition de Prague de 1896, une médaille d'or à celle de Bruxelles de 1897 et une médaille d'or et un grand prix à l'Exposition universelle de Paris, 1900.

La maison *Veuve Charles Dècle et Cie* (Rocourt, Saint-Quentin, Aisne) exposait de la potasse hydratée, du carbonate de potasse à 90/95, du carbonate de potasse 88/92, du carbonate de potasse 75/80, du carbonate de potasse 60/70 du carbonate de soude, du sulfate de potassium et du chlorure de potassium. Elle a obtenu une médaille de première classe (Paris, 1855), une médaille de progrès (Vienne, 1373) et trois médailles d'or (Paris, 1878, 1889 et 1900).

Les Manufactures de glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey (9, rue Sainte-Cécile, Paris) exposaient des acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique et nitrique), des sulfates de soude, de potasse, de fer et de cuivre, du chlorure de chaux, du chlorate de potasse, du sel raffiné, de l'eau de Javel, du sel raffiné, des sels et cristaux de soude, de la soude caustique, des superphosphates, du soufre, des pyrites de fer et de l'oxyde de fer.

La création de l'industrie des produits chimiques à la Société de Saint-Gobain remonte à 1806. D'abord limitée aux besoins de ses fabriques de glaces, elle ne tarda pas à prendre un essor considérable. Eu 1823, la fabrication de la soude Leblanc, primitivement installée dans l'ancienne verrerie de Charlefontaine, fut transportée à Chauny, sur les bords de l'Oise. A cette fabrication, vinrent bientôt s'en ajouter d'autres, en tête desquelles il faut placer celle de l'acide sulfurique, et l'établissement ne tarda pas à devenir la soudière la plus importante de France.

En 1866, la Société de Saint-Gobain acheta l'usine d'Aubervilliers, près Paris, où une Société anglaise fabriquait l'acide sulfurique. En 1872, après un arrêt causé par la guerre de 1870, son extension reprit de nouveau, et elle opéra sa fusion avec l'importante maison Perret, frères, et Olivier (de Lyon), qui lui apporta, avec les usines de Saint Christ, Chessy, Lyon-Perrache. Saint-Fons, l'Oseraie et Marennes, les mines de pyrites si importantes de Saint Bel et de Chessy. La même année l'acquisition de la saline d'Art, dont la concession a été étendue depuis à maintes reprises, lui assura une réserve considérable de sel.

En 1874. elle monta la fabrication des produits chimiques à Montluçon, où elle possédait déjà une glacerie.

Vers 1879, les petites usines de Saint-Christ, Lyon-Perrache et Chessy furent arrêtées et leur fabrication concentrée à Saint-Fons. Après avoir développé tous ses établissements, la Société de Saint-Gobain a, depuis dix ans, construit successivement des usines ; en 1893, à Balaruc-les-Bains, près de Cette, en 1894 à Montargis, sur le canal de Briare, et en 1896 à Saint-Pierre-des-Corps, près de Tours. Actuellement, une nouvelle usine de la Société est en voie d'achèvement à Bayonne, une autre est en voie de construction à Nantes et deux nouvelles installations sont à l'étude, à Bordeaux et à Reims. En outre, la Compagnie de Saint-Gobain s'est rendue acquéreur, le 1er janvier 1900, des usines de la *Société des produits chimiques agricoles*, de Bordeaux-Caudéran, d'Agen, de Périgueux, de Villefranche-de-Rouergue et de Tonnay. Elle possède, par suite, en France, 15 usines, dont 14 en activité. Passons en revue leurs diverses fabrications :

1° *Acide sulfurique.* — L'importation, en France, du procédé de fabrication de l'acide sulfurique, dit des chambres de plomb, date de la fin du siècle dernier. Les premiers perfectionnements y furent apportés par Clément et Desormes. Gay-Lussac, ensuite, en installant à la soudière de Chauny son premier appareil condenseur des gaz nitreux, réalisa une importante économie de nitrate de soude. Enfin, Michel Perret, en substituant l'acide sulfureux, dégagé par grillage des pyrites, à celui obtenu par combustion du soufre de Sicile, rendit le procédé des chambres de plomb entièrement pratique. Grâce aux travaux de Michel Perret, le grillage de la pyrite ne tarda pas à se perfectionner. Au four primitif, dans lequel le grillage s'effectuait dans des moufles chauffés au charbon, succéda un « four à roches » dans lequel, il est vrai, on n'utilisait que les gros fragments, mais qui n'exigeait pas de combustible étranger. Le four mixte vint, en 1863, permettre d'utiliser une quantité assez importante de poussières accumulées sur le carreau des mines, la chaleur dégagée par la combustion des morceaux permettant le grillage des poussières disposées sur des tables réfractaires. Enfin, les fours à étages avec suppression du foyer à fragments, augmentation du nombre des tablettes et circulation *per descensum* des charges mises sur la tablette supérieure, vinrent compléter le perfectionnement des fours à grillage de pyrites. Ces fours sont les seuls employés aujourd'hui. La teneur en soufre des résidus de grillage des pyrites varie entre 0,6 et 1,5 °/0. Ils sont utilisés comme minerais dans les hauts-fourneaux. La Société de Saint Gobain a été la première à employer, en France, la tour dénitrante de Glover à laquelle elle a apporté quelques perfectionnements. Elle a réussi à réduire au minimum la dépense en nitrate de soude. Elle fabrique l'acide sulfurique dans quatorze de ses usines. Sa production annuelle est de 465 000 tonnes d'acide à 50° Bé. correspondant à un cube total de chambres de plomb égal à 249 300 mètres cubes répartis comme suit : Chauny, 47 200 mètres cubes ; Aubervilliers, 43 200 mètres cubes ; Saint-Fons, 36 500 mètres cubes ; l'Oseraie, 21 000 mètres cubes ; Montluçon, 13 800 mètres cubes ; Marennes, 18 400 mètres cubes ; Balaruc, 15 000 mètres cubes ; Montargis, 18 500 mètres cubes ; Tours, 10 000 mètres cubes ; Tonnay, 4 700 mètres cubes ; Caudéran, 4 250 mètres cubes ; Agen. 2 700 mètres cubes ; Périgueux, 4 040 mètres cubes ; Bayonne, 10 000 mètres cubes Elle produit l'acide sulfurique aux degrés suivants : 53° et 60° ordinaires des chambres et tours de Glover, 53° et 60° blancs concentrés dans des chaudières de plomb, 66° concentré dans des chambres de platine au nombre de vingt-sept, d'une valeur totale de plus de 3 millions de francs.

Actuellement un atelier est en construction dans un des établissements de la Société pour expérimenter le procédé d'oxydation de l'acide sulfureux en employant la pyrite grillée comme matière de contact.

2° *Acide nitrique.* — Cet acide est fabriqué dans douze usines de la Société ; celles d'Aubervilliers, de Saint-Fons et de l'Oseraie fabriquent spécialement l'acide pour poudreries. Il est livré aux degrés suivants : acide 36° blanc et roux, acide 40° blanc et roux, acide 40° spécial pour la poudrerie et la pyrotechnie. La production atteint 3 500 tonnes par an.

3° *Sulfate de soude.* — La soudière de Chauny possède trois fours Mactear produisant 23 000 kilogrammes de sulfate de soude par 24 heures, un four Larkin pouvant produire 10 000 kilogrammes de sulfate par jour et onze fours à bras produisant chacun 4 500 kilogrammes de sulfate ; la soudière de Saint-Fons possède un four Larkin et dix fours à bras ; l'Oseraie, deux fours à bras. La production annuelle totale de ces trois usines est de 55 000 tonnes. Le sel raffiné qu'elles emploient provient des salines d'Art et des salines du Midi ; le sel gemme brut, de la région de l'Est.

4° *Acide muriatique.* — L'acide muriatique provenant de la fabrication du sulfate de soude est transformé, en majeure partie, en chlore. Le reste est en partie vendu sous forme de solution aqueuse brute à 20°-21° Bé (acide commercial) et en partie désarsénié et vendu sous forme de solution aqueuse pure aux fabriques de gélatines alimentaires et aux vignerons. La production annuelle d'acide muriatique à 20°/21° Bé atteint 76 000 tonnes.

5° *Chlorure de chaux.* — Avant 1870, un premier essai du procédé Weldon avait été fait. Il fut repris, en 1871, à la soudière de Chauny. Après avoir été installé dans cette usine, ce procédé fut monté dans les usines de Saint-Fons et de Marennes. Par la suite, il fut supprimé dans ces deux dernières usines et maintenu seulement à Chauny où il fonctionne dans des conditions très satisfaisantes.

Toutefois, en raison de la valeur marchande toujours croissante de l'acide muriatique, la Compagnie de Saint-Gobain a songé à diminuer la consommation inhérente à ce procédé de fabrication et a monté cinq appareils Deacon à Chauny et deux appareils Deacon à Saint-Fons. Elle a en outre remplacé les anciens appareils d'absorption de chlore par des chambres anglaises.

La Société de Saint-Gobain produit annuellement 14 000 tonnes de chlorure de chaux, 5 000 tonnes d'eau de Javel à 33° et à 39° et 225 000 kilogrammes de chlorate de potasse.

6° *Soude.* — Les usines de Chauny et de Saint-Fons possèdent, depuis 1874, des fours revolver fournissant ensemble 22 500 tonnes de soude par an.

7° *Soufre régénéré.* — Le procédé T. Chance, pour la récupération du soufre des marcs de soude, est appliqué depuis onze ans à la soudière de Saint-Fons. A Chauny, il n'est pas appliqué en raison de l'utilisation des marcs de soude par des industries voisines de la soudière.

8° *Soude électrolytique.* — La Compagnie de Saint-Gobain est possesseur des brevets Hargreaves pour la préparation de la soude, du chlore et du chlorate de potasse par électrolyse des chlorures alcalins. Ce procédé emploie des diaphragmes en tissus d'amiante silicaté, des anodes en graphite et des cathodes en forte toile de cuivre. Les diaphragmes appliqués directement contre les cathodes sont d'un côté, en contact avec l'électrolyte, de l'autre, léchés par un courant de vapeur d'eau et d'acide carbonique, qui carbonate et enlève la soude au fur et à mesure de sa formation et la soustrait aux réactions secondaires.

9° *Sulfates divers* (de fer, de cuivre, etc). — Depuis 1891, les usines de Chauny, de Saint-Fons et de l'Oseraie fabriquent le sulfate de fer.

10° *Superphosphates.* — La Société de Saint-Gobain fut une des premières à s'occuper, vers 1872, de l'industrie des superphosphates. Cette fabrication ne tarda pas à prendre un développement important, et, en 1878, les usines de Chauny, de l'Oseraie et de Montluçon livraient déjà 20 000 tonnes de superphosphates par an. La fabrication mécanique remplaça peu à peu le travail sur l'aire et les nouveaux ateliers montés à Aubervilliers et à Marennes furent établis dans ces conditions. Puis, des usines durent être créées ou acquises pour faire face aux besoins toujours croissants de l'agriculture en superphosphates, et actuellement le nombre des établissements de la Société fabriquant ces produits est de quinze, pouvant produire 500 000 tonnes par an. Ils fabriquent

le superphosphate	bas titre	à 8 à 10	°/₀ de	P^2O^5	soluble	dans	l'eau et	le citrate
»	ordinaire	à 10 à 12	»	»	»	»	»	»
»	moyen	à 12 à 14	»	»	»	»	»	»
»	riche	à 13 à 15	»	»	»	»	»	»
»	riche	à 14 à 16	»	»	»	»	»	»
»	riche	à 15 à 17	»	»	»	»	»	»
»	extra riche	à 16 à 18	»	»	»	»	»	»
»	extra riche	à 18 à 20	»	»	»	»	»	»

et les engrais composés divers.

12° *Phosphates.* — La Société de Saint-Gobain s'est assuré sur divers points des gisements de phosphates auxquels correspondent deux usines pouvant préparer annuellement 175 000 tonnes de phosphates et de craies lavées, utilisés dans les ateliers de superphosphates de la Société, con-

curremment avec les matières similaires achetées en France, en Algérie, en Tunisie et en Amérique. Ces usines et ces gisements de phosphates sont situés :

Dans le Pas-de-Calais, à Orville ;

Dans la Somme, à Beauval, Terramesnil, Vaux, Curlu, Hem-Monacu, Templeux-la-Fosse, Bussus et Marchéville ;

Dans l'Aisne, à Hargicourt ;

Dans l'Ariège, à Castelnau-Durban ;

Et en Belgique, à Mesvin, Ciply, Spiennes, Beaudour, Liège.

L'ensemble des établissements de produits chimiques de la Société de Saint-Gobain possède 290 machines à vapeur, d'une force totale de 6 900 chevaux et 170 générateurs représentant 10 700 mètres carrés de surface de chauffe. Son personnel se compose de 6 000 à 6 600 ouvriers et employés suivant la saison, dont 1 198 à la soudière de Chauny, 409 à l'usine d'acides et de superphosphates d'Aubervilliers, 261 à l'usine d'acides et de superphosphates de Montluçon, 658 à l'usine de soude, d'acides et de superphosphates de Saint-Fons, 327 à l'usine de soude d'acides et de superphosphates de l'Oseraie, 356 à l'usine d'acide sulfurique, de sulfate de fer et de superphosphates de Marennes, 273 à l usine d'acide sulfurique et de superphosphates de Balaruc, 158 à l'usine d'acide sulfurique et de superphosphates de Montargis, 161 à l'usine d'acide sulfurique et de superphosphates de Tours, 753 à la mine de pyrites de Saint-Bel, 66 à la saline d'Art-sur-Meurthe et 800 aux mines de phosphates du Nord, du Pas-de-Calais et de Belgique.

La Société de Saint-Gobain trouve l'écoulement de ses produits dans l'industrie et dans ses fabriques de glaces. Ces fabriques sont au nombre de neuf, à savoir :

1° L'usine pour la fabrication des glaces coulées, des verres coulés, des dalles, des tuiles, des pièces de phare et d'optique, des bacs d'accumulateurs, des isolateurs, des pièces moulées diverses et de l'opaline laminée, à Saint-Gobain (Aisne) occupant 394 employés et ouvriers. 2° L'usine de polissage d'argenture et de biseautage des glaces de Chauny (Aisne) occupant 563 employés et ouvriers. 3° L'usine pour la fabrication des glaces coulées, polies et argentées de Cirey sur Vezouze (Meurthe-et-Moselle) occupant 497 employés et ouvriers. 4° La manufacture de glaces coulées, polies et argentées et de verres coulés et moulés de Montluçon (Allier) occupant 775 personnes. 5° La manufacture de glaces coulées, polies et argentées et de verres coulés et moulés de Stolberg (Allemagne) occupant 769 personnes. 6° La manufacture de glaces coulées, polies et argentées de Waldhof, près Mannheim, occupant 515 personnes. 7° La manufacture de glaces coulées, polies et argentées et de verres coulés et moulés de Pise (Italie) occupant 372 personnes. 8° La manufacture de glaces coulées, polies et argentées et de verres coulés et moulés de Franières, près Namur (Belgique). 9° L'usine de verres coulés et moulés de Bilin (Bohême). En outre, la Société de Saint-Gobain a acquis des intérêts importants dans une glacerie située à Altwasser, dans la Silésie allemande.

La section des produits chimiques de la Société de Saint Gobain a participé à la plupart des expositions régionales et internationales et y a obtenu de nombreuses récompenses. Aux expositions de Paris, elle a obtenu notamment une médaille d'argent (Paris, 1834), 6 médailles d'or (Paris, 1839, 1855, 1867, 1878 et 1889). A l'Exposition universelle de 1900, elle a obtenu, d'autre part, quatre grands prix.

La Manufacture de produits chimiques d'Auby (Auby, près Douai. Nord) exposait du nitrate de potasse, du nitrate de soude, du sel dénaturé pour l'agriculture et l'industrie, des superphosphates, des engrais composés et des matières premières pour engrais. Cette maison, fondée en 1850, a été cédée, en 1887, à la Société qui l'exploite actuellement. Elle n'a cessé, depuis cette époque, de se transformer et de prendre de l'extension. Ses usines se trouvent situées au centre du bassin houiller du Nord, à proximité du port de Dunkerque, au bord du canal de la Deule et à 1 kilomètre de la gare de Leforest à laquelle elles sont reliées par une voie de raccordement.

Elles occupent dix employés et chimistes et 180 ouvriers. Leur fabrication principale est celle du nitrate de potasse (obtenu par action du chlorure de potassium sur le nitrate de soude) qu'elles livrent au commerce sous forme de nitrate de potasse brut, destiné à la fabrication de la poudre; du nitrate de potasse raffiné ne renfermant plus qu'un maximum de 0,01 gr. % de chlorure et seulement des traces de perchlorates ; du nitrate de potasse raffiné en masses ; du nitrate de potasse raffiné en pains et du nitrate de potasse raffiné en aiguilles.

Comme annexe de la fabrication du nitrate de potasse, la Manufacture d'Auby a entrepris celle du nitrate de soude raffiné neige (à 0,01 % de chlorure) et du nitrate de soude raffiné en masses. Elle s'occupe enfin également de la fabrication des engrais dont elle livre annuellement 20 000 tonnes au commerce. Ces engrais sont de deux sortes : le « superphosphate minéral » obtenu par action de l'acide sulfurique sur le phosphate de chaux naturel. Son installation perfectionnée lui permet de préparer une marchandise sèche et pulvérulante, et les « engrais composés » obtenus par mélange des superphosphates avec d'autres produits fertilisants.

La Manufacture d'Auby a obtenu, comme récompenses : une médaille d'or au concours de Beauvais de 1879, une médaille d'or à l'Exposition de Bruxelles de 1897, un diplôme d'honneur

de la Société des agriculteurs du Nord, en 1899, et une médaille de bronze à l'Exposition universelle de Paris, 1900.

La Manufacture de produits chimiques du Nord (établissements Kuhlmann, Lille, Nord) exposait des acides minéraux, du sulfate de soude, des sels de soude, des sulfites de chaux et de soude, de l'hyposulfite de soude, des hypochlorites de chaux et de soude, du chlorozone, des silicates solubles, des sels de cuivre, des sels de zinc, des sels de fer, des superphosphates et des engrais composés. Cette maison possède des usines à Loos, à la Madeleine, à Saint-André, à à Amiens et à Hargicourt. Elle était hors concours.

Les Etablissements Marchéville, Daguin et Cie (44, rue de Château-Landon, Paris) exposaient des sels et des produits chimiques. Cette maison a été créée en 1855, au capital de 3 millions de francs. Elle fonda, la même année, la saline de Saint-Nicolas. En 1884, elle fusionna avec la Société des produits chimiques de l'Est et acquit par suite la soudière de la Madeleine. La nouvelle société, au capital de 5 800 000 francs, prit le nom de « Société de l'industrie du sel et des produits chimiques de l'Est ». La saline de Saint-Nicolas, placée sur le canal de la Marne au Rhin, le chemin de fer de Paris à Avricourt et la route nationale de Paris à Strasbourg, est la plus importante du groupe de l'Est. Elle est bâtie sur un gisement salin formé de onze couches, d'une épaisseur totale de 65 mètres et dont la première se trouve à 144,86 m. au-dessus du niveau de la mer. La onzième de ces couches salines est exploitée au pic et à la poudre sur une épaisseur de 5 mètres et une superficie de 35 hectares pour l'extraction du sel gemme en blocs. Le sel extrait est tantôt vendu comme tel, tantôt soumis à un raffinage et tantôt dénaturé. Les formules de dénaturation employées sont les formules 1, 3 et 5 des règlements administratifs, soit pour 1 000 kilogrammes de sel : n° 1, 200 kilogrammes de tourteaux oléagineux ; n° 3, 5 kilogrammes peroxyde de fer et 100 kilogrammes de tourteaux oléagineux ; n° 5, 5 kilogrammes de peroxyde de fer, 10 kilogrammes de poudre d'absinthe et 10 kilogrammes de mélasse. La saline de Saint-Nicolas possède, d'autre part, dix-sept sondages placés à 1 000, 1 500 et 2 500 mètres de l'usine et destinés à l'extraction du sel sous forme de dissolutions salines qui trouvent leur écoulement tant dans sa propre fabrication que dans celle de la soudière de la Madeleine. Le volume de dissolution saline extraite par ces sondages a été, de janvier 1875 au 30 juin 1900, de 3 384 683 mètres cubes dont 2 248 050 ont servi à la fabrication du sel raffiné à la saline de Saint-Nicolas et 1 136 633 à la fabrication de la soude à la Madeleine. La saline de Saint-Nicolas a produit, en 1899, 81 655 tonnes de sel gemme et 18 911 tonnes de sel raffiné et elle a vendu 3 000 quintaux de sel en blocs et 7 000 quintaux de sel dénaturé. Son personnel se compose de 135 sauniers et manœuvres de fabrication, de 84 mineurs et manœuvres, de 50 ouvriers attachés aux ateliers d'expédition et de 30 ouvriers attachés aux ateliers de réparation.

La soudière de la Madeleine est située à 5 kilomètres de Saint-Nicolas et à 11 kilomètres de Nancy, sur le canal de la Marne au Rhin, la route nationale de Paris à Strasbourg et le chemin de fer de Paris à Avricourt dont un embranchement pénètre dans l'usine. Elle s'occupe spécialement de la fabrication de la soude et des cristaux de soude, et produit annuellement 26 780 tonnes de soude et 4 160 tonnes de cristaux de soude. Les matières premières qu'elle emploie sont : l'eau salée extraite des sondages de Saint-Nicolas et de la Madeleine à l'aide de pompes actionnées électriquement par un courant fourni par les génératrices de la soudière ; le calcaire de Laxou, près Nancy, de Liverdun et de Saint-Pierre-la-Treiche, près de Toul, l'ammoniaque (fournie par les usines à gaz) et la houille du Nord et du Pas-de-Calais. Elle possède douze chaudières du type Mac-Nicol reliées à sept moteurs du système Willans et Robinson, à simple expansion, d'une force totale de 836 chevaux servant à actionner cinq génératrices excitées en dérivation à courant continu, de 75 kilowatts chacune, avec une force électromotrice de 125 volts au bornes et deux génératrices excitées en dérivation à courant continu, de 46 kilowatts chacune avec une force électromotrice de 1 220 volts aux bornes. Elle possède, en outre, un dispositif perfectionné pour le déchargement rapide de ses marchandises. Elle occupe 350 ouvriers.

A côté de ces deux exploitations principales, la Société Marchéville Daguin possède encore trois sondages entre la Madeleine et Saint-Nicolas et quinze sondages dans la vallée de Roanne.

Elle a reçu de très nombreuses récompenses aux expositions, et notamment six médailles d'argent ; Metz (1861), Paris (1878, classe 76), Nancy (Comice agricole, 1886), Paris (1889, classes 49 et 45) et Paris (1900, classe 63) ; sept médailles d'or, Paris (1860), Paris (1878, classes 43 et 74), Paris (1889, classes 41 et 72), Lyon (1894), Paris (1900, classe 59) ; une médaille d'honneur, Amsterdam (1869), et deux grands prix, Rouen (1896) et Paris (1900, classe 87). Elle a été hors concours à l'Exposition de Paris de 1867. Plusieurs membres de la maison Daguin ont reçu d'autre part des récompenses à l'Exposition universelle de Paris, 1900 ; à savoir : MM. Lotz, Povrel, Munier et Romac des mentions honorables (classe 63) ; MM. Noel (classe 87) et Louis Wender (classe 63) des médailles de bronze) ; MM. Jacquemin (classe 87) et Wender (classe 63) des médailles d'argent et MM. Wender (classe 59) et Tardu (classe 87) des médailles d'or.

La maison *Pilon frères, Buffet et Durand Gasselin* (Chantenay-sur-Loire et Nantes) expo-

sait des acides sulfurique, sulfureux, nitrique et chlorhydrique, de l'ammoniaque et des sels divers. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Charles Sachs* (Chemin de Cornillon, La Plaine Saint-Denis) exposait des engrais chimiques. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Schlœsing frères* (Marseille) exposait des sulfates de cuivre et des engrais chimiques. Elle a obtenu une médaille d'or.

La *Société anonyme des anciennes salines domaniales de l'Est* [1] (19, rue de Téhéran, Paris) exposait de la soude à l'ammoniaque, de la soude caustique, des cristaux de soude, des acides minéraux, sulfurique, chlorhydrique et nitrique, du sulfate de soude, de l'alun, du sulfate d'alumine, du chlorure de chaux, du superphosphate minéral, du superphosphate d'os et des engrais composés.

La *Société anonyme de produits chimiques, Établissement Malétra* (140, rue de Rivoli) exposait des acides, des soudes, des chlorures, des dérivés du bore et des produits cobaltiques. L'origine de cette maison remonte à 1808. A cette époque, M. Malétra fonda à Petit-Quévilly, près Rouen, une usine de produits chimiques qui fut le point de départ des établissements actuels. Ses fils, MM. Léon, Adolphe et Emile Malétra, lui succédèrent et acquirent, en 1867, l'usine de Lescure, et en 1869 celle de Saint-Denis. Puis, une Société fut fondée par M. Emile Malétra, Société qui, en 1873, fut constituée sous la forme actuelle de « Société anonyme de produits chimiques, Établissements Malétra » au capital social de 10 millions de francs dont 5 millions en actions. C'est de ce moment que date le développement de la Société qui, successivement, donna à l'usine de Petit-Quévilly une extension considérable, acquit les salines d'Arzew (province d'Oran) en 1880, l'usine de Caen en 1886, et fonda, en 1891, la Société filiale : Société anonyme « Le Cobalt » pour la transformation des minerais de cobalt de la Nouvelle-Calédonie.

Les établissements Malétra fabriquent tous les produits de la grande industrie chimique (acides sulfurique, chlorhydrique et azotique), sulfate de soude, sels de soude, chlorures et superphosphates. La production journalière d'acide sulfurique s'élève à 160 tonnes (d'acide à 53° Bé). Le four à brûler la pyrite est le four à fines, à grillage méthodique, dit Malétra, four créé dans l'usine dePetit-Quévilly, mais non breveté et qui est répandu dans le monde entier. La concentration de l'acide sulfurique se fait dans des vases en platine et dans des appareils Kessler. La production de superphosphates s'élève à 40 000 tonnes par an environ.

La Société Malétra a créé, en outre, nombre d'autres fabrications : acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique chimiquement purs, sulfates ferreux et ferriques, produits boriqués (borax et acide borique, dont la production s'élève à 400 tonnes par an), chloral (en plaques, en cristaux et en poudre), chlorure de soufre, bisulfites et sulfites (purs et industriels), hyposulfites (photographiques et industriels), sulfure de sodium, sels d'étain, de zinc, de cuivre et de manganèse (pour la teinture et l'impression des indiennes).

La saline d'Arzew donne lieu à une exploitation méthodique par tables salantes avec usine de broyage pour livrer le sel au degré de finesse voulu suivant sa destination. Les livraisons en ont atteint dans ces dernières années 25 000 tonnes par an.

C'est le personnel de la Société Malétra qui dirige l'exploitation de la Société « le Cobalt », aussi bien pour l'extraction du minerai dans les mines de la Nouvelle-Calédonie que pour le traitement, en France, dans l'usine de Petit-Quévilly. Les principaux produits à base de cobalt fabriqués sont : l'oxyde noir, l'oxyde gris, le sulfate pur de cobalt, le nitrate, l'acétate, le carbonate et le chlorure de cobalt.

Actuellement, la Société Malétra occupe en moyenne 950 ouvriers et 86 directeurs, ingénieurs, chimistes et employés. Elle est placée sous la haute direction de M. Knieder, président du Conseil d'administration et administrateur délégué. Après avoir obtenu une médaille d'or à l'Exposition de 1878 et fait partie du jury à celle de 1889, elle a obtenu une médaille d'or à l'Exposition de 1900.

La *Société anonyme de produits chimiques de l'Ouest* (10, rue de Chantilly, Paris) exposait des produits chimiques divers. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La Société anonyme de Produits chimiques de Saint-Denis (97, rue des Poissonniers, Saint-Denis) exposait de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, des superphosphates, des engrais composés, des siccatifs, de l'émail diamant « astral », des vernis « astral » et des couleurs broyées en poudre.

Cette Société au capital de 1 500 000 francs a été fondée en 1891. Mais ses usines existent depuis 1855, et depuis cette époque, leur importance s'est constamment accrue.

Ses usines sont situées à Saint-Denis, à proximité de la Seine et du chemin de fer du Nord auquel elles sont reliées par deux embranchements. Elles occupent une superficie de 4 hectares de terrain. Elles fabriquent annuellement 36 000 tonnes d'acide sulfurique à divers degrés de concen-

(1) Voir la notice du *Moniteur Scientifique*, janvier 1901, p. 7.

tration, 1 000 tonnes d'acide nitrique, 20 000 tonnes de superphosphates et 900.000 à 1 000 000 de litres de vernis « astral ». L'excellente qualité de ces divers produits a valu à la Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis de nombreuses récompenses aux expositions, et notamment une médaille d'or (Paris, 1878), deux médailles d'argent (Paris, 1889), deux médailles d'or (Anvers et Lyon 1894) et une médaille d'argent (Paris, 1900).

La Société anonyme des Usines de Produits chimiques d'Hautmont (Hautmont, Nord) exposait des acides minéraux (sulfurique et chlorhydrique), du sulfate de soude pour verreries et pour glaceries, du chlorure de chaux, de l'extrait d'eau de Javel, du chlorure de zinc, du carbonate de soude, de la soude caustique, des lessives de soude caustique, des cristaux de soude, du bisulfite de soude, des sulfates (de fer et de cuivre), du superphosphate minéral, du phosphate précipité et des engrais composés. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La *Société chimique des Usines du Rhône* (8, quai de Retz, Lyon) exposait de l'acide borique cristallisé et du borax en dehors des produits organiques dont nous parlerons ultérieurement.

La Société électrométallurgique de Saint-Beron (Savoie) exposait du carbure de calcium. L'usine qu'exploite cette société se trouve située sur les bords du Guiers, à 2 kilomètres de la station de Saint-Béron et à l'extrémité des gorges de Chailles. La force motrice lui est fournie au moyen d'un canal dérivé du Guiers et partant d'un barrage de retenue situé à l'entrée des gorges de Chailles, à environ 2 kilom., 200 de l'usine. Ce canal, construit à flanc de coteau et dans les gorges mêmes, a une longueur de 2 kilom.,124 dont 760 en tunnel), une largeur de 2.50 m. et une profondeur de 2 mètres. Il aboutit à une chambre d'eau munie d'une grille. Il possède sur son parcours un déversoir de superficie permettant d'évacuer tout le débit en cas d'arrêt de l'usine, et des vannes d'arrêt et de décharge. La hauteur de chute est de 86 mètres à vide ; en charge on peut compter sur 84 mètres effectifs Le débit est réparti en deux conduites de 1,20 m de diamètre et de 297 mètres de longueur. La puissance effective varie avec le débit du Guiers. Elle est, en pleine charge, de 4 000 chevaux nets sur l'arbre des dynamos en hiver et varie pendant les mois d'été entre 2 200 et 1 200 chevaux. En moyenne on peut la fixer à 3 000 chevaux. Elle peut être entièrement absorbée par un groupe de dix turbines dont :

4	d'une puissance de		700	chevaux	servent à actionner 4 alternateurs de 462 kilowatts.
1	»	»	530	»	sert à actionner 1 alternateur de 350 kilowatts.
3	»	»	200	»	servent à actionner 3 dynamos continus de 120 kilowatts.
1	»	»	50	»	sert à actionner l'excitatrice.
1	»	»	100	»	sert à actionner les broyeurs et les machines accessoires.

Les alternateurs sont du système Thury et sortent des ateliers du Creusot. Ils sont diphasés, à deux induits diphasés séparés et montés sur le même arbre. Chacun de ces induits peut se coupler à volonté à 40, 80, 120 ou 160 volts. Ces alternateurs se prêtent par suite à toutes les opérations électrométallurgiques.

Leur rendement dépasse 92 %. Les trois machines à courant continu sont du système Brown, à 4 pôles, excitées en dérivation, induit tambour et pouvant donner un voltage variant entre 100 et 200 volts. L'excitatrice est une machine Thury tétrapolaire, donnant 180 ampères et 110 volts. Elle peut assurer l'excitation de 5 alternateurs (soit 75 ampères), plus l'éclairage, soit environ 50 ampères.

L'usine de Saint-Béron est construite à cheval sur les deux rives du Guiers. Sur la rive droite se trouve un vaste hall destiné à recevoir les matières premières, les stocks de produits fabriqués, les emballages et les fours à électrodes. A côté de ce hall sont installés une cantine et les bâtiments de la direction. Sur la rive gauche, reliée à la rive droite par une passerelle métallique et une voie Decauville, est construit un grand bâtiment comportant 3 travées. Dans la première sont installés les turbines et les dynamos, dans la seconde les fours, dans la troisième le concassage le broyage et la fabrication proprement dite des électrodes.

Dans un bâtiment annexe se trouve l'atelier de réparation, le broyage et le triage de la chaux et du graphite et le mélange des matières premières. Enfin, séparés et en face de la passerelle se trouvent les bureaux L'usine comporte actuellement 10 fours à carbure du système C. S. Ces fours sont extrêmement simples et robustes, ils sont facilement interchangeables, et, avec une usure rationnelle d'électrodes, donnent facilement plus de deux kilogrammes de carbure embidonné à 310 L par cheval hydraulique sur l'axe des dynamos. La production à pleine charge peut donc atteindre facilement 5 tonnes. La fabrication du carbure de calcium n'est pas le seul but de la Société de Saint-Béron Elle fabrique en outre depuis quelque temps les alliages de fer et de chrome, de fer et de silicium, de fer et de manganèse, de fer et de tungstène, de fer et de molybdène, etc., et ces nouveaux produits donnent toute satisfaction aux industriels qui les emploient. Elle a également entrepris la fabrication des électrodes de toutes dimension qu'elle livre au commerce à des prix extrêmement bas. Elle a obtenu une grande médaille d'or à l'Exposition de Budapest, en mai 1899, et la plus haute récompense à l'Exposition de Poitiers, en 1899.

La *Société industrielle de Produits chimiques*, 5, rue de Rome, Paris, exposait de la soude caustique et des chlorures décolorants. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La *Société des Produits chimiques de Marseille Lestaque* (12, rue Breteuil, Marseille) exposait de la soude brute, des lessives caustiques, du chlorure de chaux, des acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique et azotique), des sulfates de soude et de cuivre, du soufre et des engrais.

La Société des Produits chimiques de Marseille Lestaque, précédemment dénommée « Compagnie d'Exploitation des Mines de Rio-Tinto », a été constituée en décembre 1881 et son usine de Lestaque près Marseille, construite aussitôt après, entrait en plein fonctionnement vers fin 1885. En juin 1890, diverses modifications ayant été reconnues indispensables, l'affaire fut remaniée et constituée telle qu'elle est aujourd'hui au capital de 3 760 000 francs entièrement versés. L'usine de Lestaque est située à 10 kilomètres de Marseille sur les flancs des collines calcaires de la Nerthe. Elle occupe une superficie de 8 000 mètres carrés. Son personnel se compose de 450 à 500 ouvriers. Son installation comprend : un *quai* construit au bord de la mer pour la réception des navires, d'un tonnage au plus égal à 500 tonnes et d'un tirant d'eau inférieur ou égal à 4 mètres; une *usine électrique*; une *salle des machines* renfermant 24 moteurs desservis par 22 chaudières développant 700 chevaux de force ; une *soudière* renfermant un appareil Hargreaves pour la transformation directe du sel marin (extrait du Salin de Citis) en sulfate de soude par action de l'acide sulfureux provenant des fours à pyrites ; un four revolver pour la fabrication de la soude et des fours à bras de secours ; un *atelier de fabrication des lessives de soude caustique* ; un *atelier pour la transformation de l'acide chlorhydrique* dégagé dans l'appareil Hargreaves, en chlore et chlorure de chaux, par le procédé Weldon ; un atelier de fabrication de *l'acide sulfurique* renfermant deux corps d'appareils de 12.000 mètres cubes de capacité ; un atelier de fabrication d'*acide nitrique* comprenant deux batteries, servant l'une à l'alimentation des chambres de plomb, l'autre aux besoins du commerce ; des ateliers de fabrication d'*engrais chimiques* pouvant emmagasiner de 15 à 20 000 tonnes de matières premières et de produits fabriqués et renfermant des malaxeurs clos en rapport avec des ventilateurs opérant mécaniquement le mélange des superphosphates et de l'acide sulfurique; un atelier de fabrication de *sulfate de cuivre*; un atelier de *grillage et de lessivage des pyrites cuivreuses* de Rio Tinto ; un atelier de *sublimation du soufre brut* ; un atelier de fabrication de *sulfate de fer* et un atelier de fabrication de *lessives glycérineuses*.

La production annuelle s'élève à 15 000 tonnes de soude, 12 à 15 000 tonnes de superphosphates, 4 000 tonnes de sulfate de cuivre et 2 000 tonnes de soufre sublimé.

Elle livre en outre au commerce des quantités importantes d'acides minéraux, de cément cuivreux, de bouillie instantanée pour l'agriculture et de lessives glycérineuses.

Elle a obtenu 3 médailles d'or (Cette 1888, Lyon 1894 et Paris 1900) deux diplômes d'honneur (Perpignan 1890, Montpellier 1896) et un diplôme commémoratif (Moscou, 1891). Elle était hors concours et membre du jury aux expositions d'Arles 1890, Toulon 1891, Narbonne 1893, et Digne 1898, et hors concours à l'Exposition de Moscou (1891).

Les usines françaises de *Varangéville Dombasle* et des *Salins de Giraud* de la *Société Solvay et Cie* (33, Rue du Prince Albert, Bruxelles) exposaient du carbonate de soude à l'ammoniaque, des cristaux de soude, du bicarbonate de soude, des soudes caustiques, des sels de soude, du chlorure de calcium, de l'ammoniaque anhydre, de l'alcali volatil, du sulfate d'ammoniaque, des benzols et de la benzine.

Les usines de Varangéville Dombasle ont été fondées en 1872. Elles sont situées sur un gisement salifère entre la Meurthe et le canal de la Marne au Rhin, et sont raccordées par trois embranchements au chemin de fer de Paris à Strasbourg.

Leur installation leur permet de produire annuellement 150 000 tonnes de soude, 36 000 tonnes de cristaux de soude, 25 000 tonnes de soude caustique et de sels caustiques et 40 000 tonnes de sel raffiné. Leur superficie comprend 225 hectares. Les principales matières premières qu'elles utilisent sont l'eau salée, le calcaire et le charbon. L'eau salée (nécessaire à la fabrication du carbonate de soude et du sel raffiné) est extraite de la concession « des mines de sel et sources salées de Flainval » (acquise par la Société Solvay en 1879) dont la superficie est de 799 hectares, et de la concession dite de Haraucourt (acquise en 1886) dont la superficie est de 870 hectares. En raison de la pauvreté relative de la concession de Flainval, il a fallu y forer jusqu'à ce jour 58 trous de sonde. Les pompes des 39 sondages en activité actuellement sont mises en mouvement par 22 moteurs électriques recevant le courant continu à une tension de 400 volts, d'une station centrale comportant deux groupes électrogènes de 80 000 watts chacun.

Le calcaire est extrait des carrières de Pierre-la-Treiche, de Villey-Saint-Etienne et de Void dont la superficie totale est de 25 hectares.

La houille provient des mines du Nord et du Pas-de-Calais et des mines de Belgique et de la Sarre. Les usines de Dombasle en consomment annuellement de 140 à 150 000 tonnes.

La presque totalité de ces matières premières est amenée aux usines de Dombasle par canal. Elles y sont déchargées et réparties entre les différents services à l'aide d'un système d'installations permettant le déchargement de 2 000 tonnes de produits par jour, utilisant une force motrice de près de 3 000 chevaux-vapeur et comprenant des estacades métalliques munies de

huit grues actionnées par l'eau sous pression, un appareil de déchargement mécanique du système de la Brown Hoisting and Conveing C° et un réseau de chemins de fer aériens.

L'installation intérieure des usines de Dombasle comprend : Les ateliers de fabrication du carbonate de soude, les ateliers pour la production de la soude caustique, des cristaux de soude et du sel raffiné, une tonnellerie, un magasin de bois, un atelier de réparation, une usine à gaz et une usine électrique. Leur personnel se compose de 1 600 ouvriers. Le directeur est M. Aimé Boulvain.

Les usines de Giraud, aux Salins de Giraud, ont été montées en 1896. Elles sont situées sur le Rhône, à proximité de son embouchure, et occupent avec leurs dépendances plus de 53 hectares. La production en carbonate de soude y atteint plus de 20.000 tonnes et les installations en montage la doubleront prochainement. L'usine produit également des cristaux de soude. Le sel qu'elle consomme vient des salins de Giraud voisins de l'usine. Le calcaire arrive par chalands de la carrière de Port-Miou qui occupe une étendue de 15 hectares. Il est déchargé ainsi que le combustible à l'aide d'un appareil Temperley.

La Société Solvay a construit à Giraud des habitations d'employés et des maisons ouvrières. Elle a dû pourvoir en outre à l'organisation de différents services d'intérêt général nécessaires à toute agglomération, en raison de l'isolement de ses usines situées en pleine Camargue, à 50 kilomètres de la ville d'Arles dont elle dépend.

Actuellement, l'usine occupe 300 ouvriers. Elle est dirigée par M. Adolphe Daubrée.

L'exposition de ces deux usines de Dombasle et de Giraud a été fort admirée. Elle a permis à la maison Solvay d'ajouter un grand prix à la liste déjà si longue de ses récompenses, parmi lesquelles nous citerons : deux médailles d'or (Vienne, 1877, Melbourne, 1880), trois grands prix (Paris, 1878 et 1889, et Anvers, 1894) et quatre diplômes d'honneur (Vienne, 1873, Amsterdam, 1883, Anvers, 1885, Bordeaux, 1895).

IV. — Industrie de la colle, de la gélatine et des engrais dérivés des os

La maison *Constant Artus* (62, rue Tiquetonne, Paris) exposait des échantillons de suifs, d'huiles, de matières premières de la fabrication des savons, des colles et des gélatines, ainsi que des colles et des gélatines manufacturées. M. Constant Artus dirige actuellement cette maison. Il s'appliqua tout d'abord à augmenter la production de la petite usine qu'exploitait son père à la Courneuve (Seine) et qui, en 1871, n'utilisait annuellement que 300 000 têtes de mouton.

En 1883, l'usine de la Courneuve étant devenue trop petite, il en fit construire une autre à Saint Denis.

Cette usine, qui occupe 5 000 mètres de superficie, renferme un outillage très complet de lavage de laines et d'extraction et de décoloration des corps gras. Il y est travaillé annuellement 2 400 000 têtes de mouton, desquelles on retire : de la laine (environ 100 tonnes) qui est lavée et traitée mécaniquement pour être livrée au peignage ou à la carde ; de la peau, qui après diverses préparations, est transformée en 1 200 tonnes de colle gélatine servant à l'apprêt des tissus et à la fabrication des paillettes ; des cornes utilisées dans la tabletterie (environ 300 tonnes).

L'ossature de la tête privée de la peau est cuite. On en retire le suif qui, après décoloration et épuration, est livré à la savonnerie (environ 250 tonnes). Les os et la viande servent à la fabrication des engrais (environ 3 000 tonnes). Enfin les eaux résiduaires de l'usine sont précipitées et fournissent un engrais titrant 12 $^0/_0$ d'azote.

En 1876, M. Artus se rendit adjudicataire pour 12 années, moyennant une redevance annuelle de 125 075 francs payés à la ville de Paris de l'établissement qu'il occupe encore actuellement aux Abattoirs de la Villette. Il y installa un matériel spécial pour l'extraction des huiles animales provenant des pieds de bœufs, de mouton et des viscères de bestiaux. Dans cette usine on traite les pieds de 2 400 000 moutons et de 80 000 bœufs. Une partie de ces marchandises va à la consommation comme comestible et l'autre partie est traitée industriellement à l'usine de Saint-Denis. Les petites laines et les poils, après préparation, sont expédiés en Amérique. L'huile sert au graissage des machines de précision à grande vitesse. La peau sert à la préparation de la colle gélatine. Les os sont vendus à la tabletterie et les onglons expédiés en Espagne et dans le midi de la France pour y servir à la culture de la vigne et de l'oranger.

Le personnel des usines de la maison Artus se compose de 320 ouvriers et ouvrières. M. C. Artus a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, et notamment une médaille de bronze (Paris, 1878), trois médailles d'or (Anvers, 1885, Barcelone, 1888, Paris, 1889) et trois grands prix (Paris, 1889, Lyon, 1894, Bruxelles 1897.) Il était membre du jury et secrétaire de la classe 41 à l'exposition universelle de 1900.

La maison *Edmond Bujardet* (116, rue du Vivier, Aubervilliers) exposait de la colle gélatine, de la graisse d'os et des engrais. Cette maison a été fondée, en 1869, par M. J.-B. Bujardet. Elle est dirigée actuellement par son fils, M. E. Bujardet. La superficie de l'usine qu'elle exploite à Aubervilliers, qui était de 11 000 mètres carrés en 1869, est aujourd'hui de 17 000 mètres carrés.

Sa fabrication comprend : les gélatines comestibles pour confitures et bonbons pour capsules pharmaceutiques et pour la clarification des vins, les colles gélatines pour l'apprêt des étoffes, des dentelles et des cotonnades, pour les chapeaux de paille, pour les rouleaux d'imprimerie et les pâtes à copier, pour les papiers couchés, pour les travaux d'ornemanistes et pour les paillettes, les colles fortes de nerfs pour l'ébénisterie et la facture des pianos, etc. Les diverses opérations de cette fabrication donnent lieu à une production importante de sous-produits qui sont entièrement récupérés et transformés en matières utiles à l'agriculture et à l'industrie. Les principaux d'entre eux sont : les marcs de colle pressés à la presse hydraulique et dont la composition chimique est en moyenne la suivante : Azote 3,50 à 4,50 %, P^2O^5 2,50 à 4 %, K^2O 0,50 à 1 % les marcs de chaux contenant de 0,50 à 1 % d'azote environ, et le phosphate bicalcique précipité d'un dosage moyen de 35 à 40 % de P^2O^5 L'usine Bujardet produit en outre une quantité assez considérable de graisse brune (titrant 36-37 environ et moins de 2 % d'impuretés) et de graisse blanche épurée et neutre qui trouvent leur débouché dans les savonneries.

L'administration et la direction de l'usine Bujardet est assurée par M. E. Bujardet aidé de son directeur, ingénieur chimiste et membre de la Société chimique. Son personnel ouvrier se compose de 3 contre-maîtres et de 80 à 100 ouvriers et ouvrières. L'usine met en œuvre et transforme annuellement de 3 500 000 à 4 000 000 de kilogrammes de carnasses fraîches et environ 500 000 kilogrammes de dentelles d'os, de cornillons et d'os divers acidulés. Sa production en gélatines et en colles s'élève à 500 000 kilogrammes par an environ.

L'usine consomme annuellement 500 000 kilogrammes d'acide chlorhydrique, 100 000 kilogrammes d'acide sulfurique, 10 000 kilogrammes d'anhydride sulfureux, 20 000 kilogrammes de sulfate de zinc (employé pour la désinfection des appareils) et une certaine quantité de sulfate de peroxyde de fer et de bisulfite de soude utilisés également pour la désinfection.

Plus de la moitié de sa production est exporté en Suisse, en Allemagne, en Angleterre, aux Etats-Unis, au Canada et en Australie. Le reste est absorbé par l'industrie française.

La maison E. Bujardet a obtenu une médaille de bronze en 1889 et une médaille d'argent à l'Exposition de Paris, 1900.

La maison *Maurice Cailar* (46, rue Barbes, Petit-Ivry, Seine) exposait des gélatines, des engrais, des huiles, des colles fortes, des gélatines, des engrais composés, du cuir torréfié moulu, de la corne torréfiée moulue, de la poudre d'os dégélatinés, du superphosphate d'os, des os dissous, du sang et de la viande désséchés et moulus, du noir pour cémentation, des huiles animales diverses et des huiles et graisses minérales diverses. Elle a obtenu une médaille de bronze (Amsterdam, 1883) et trois médailles d'argent (Barcelone, 1888, et Paris, 1889 et 1900).

La maison *Auguste Choisy* (14, rue des Jeûneurs, Paris) exposait de la colle gélatine et des engrais. L'usine qu'elle exploite se trouve à Chevrières (Oise). Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Coignet et Cie* (114, boulevard Magenta, à Paris, et 3, rue Rabelais, Lyon (Rhône) exposait du phosphore blanc, du phosphore rouge, du phosphure de cuivre, des sulfures de phosphore, de l'acide phosphorique et divers autres composés du phosphore, des colles fortes, des colles gélatines, des gélatines, des collettes, des os dégélatinés, des os calcinés, du noir animal, des suifs, des superphosphates d'os et du phosphate d'os précipité.

L'industrie de la colle d'os a été fondée à Lyon en 1818, par Jean François Coignet, grand-père des propriétaires actuels de la maison Coignet, avec le concours de sa belle-mère, Mme veuve Dupasquier et de ses beaux-frères, Alphonse Louis et Laurent Dupasquier. A cette époque Mme veuve Dupasquier et son fils Laurent entreprirent la fabrication de la colle d'os. Cinq mois plus tard, le 23 octobre 1818, ils prirent un brevet (n° 886) pour la production de la gélatine en plaques par dégraissage des os, fusion de l'osséine dans des cuves chauffées par un serpentin traversé d'un courant de vapeur d'eau et blanchiment du bouillon de gélatine par un courant d'acide sulfureux. La gélatine ainsi obtenue était expédiée à Saint-Etienne à M. François Coignet, droguiste, qui se chargeait de la vendre. Le 29 septembre 1818 la droguerie Coignet réussit à vendre la première balle de colle à une fabrique d'apprêts de rubans de Saint-Etienne.

Peu de temps après, le 12 novembre 1818, elle en vendit une autre à la maison Ordoux, de Tarare ; mais deux obstacles imprévus vinrent à ce moment se dresser devant elle et en menacer l'existence. Les odeurs répandues par l'usine de Saint-Rambert amenèrent des plaintes ; et l'autorité menaça de faire fermer l'établissement. Néanmoins la fabrique continua de fonctionner. En 1821, elle entreprit la fabrication de la colle par traitement des os par l'eau sous pression. De 1822 à 1827, la nouvelle industrie continua sa marche ascendante. En 1827, devant la campagne menée contre l'usine par les habitants de Saint-Rambert l'île-Barbe, qui ne cessaient de se plaindre des mauvaises odeurs qu'elle dégageait, elle fut transférée à Baraban. On y adjoignit une fabrique de noir animal et, en 1837, une fabrique de sels ammoniacaux. De 1838 à 1846, on monta successivement la fabrication du phosphore, celle du chlorate de potasse et celle du prussiate de potasse. Peu de temps avant sa mort, Jean François Coignet avait acheté une fabrique de gélatine d'os sise route d'Heyrieux, à la Guillotière. Successivement agrandie, cette usine occupe aujourd'hui 78 193 mètres carrés. De 1846 à 1855 la « Société Coignet père et fils » centra-

lisa la fabrication de la colle à l'usine d'Heyrieux et celle du phosphore et du prussiate de potasse à l usine de Baraban Pendant cette même période, l'usine de Baraban commença à fabriquer le phosphore rouge. En 1851, les associés construisirent une usine succursale à Saint-Denis. Pendant la période 1855 à 1867, l'usine de St Denis se mit à fabriquer, à côté de la colle gélatine, le béton aggloméré Cette nouvelle industrie, paraissant susceptible d'un grand développement, fut bientôt exploitée par une Société distincte « la Société François Coignet, ses frères et Cie », fondée le 31 janvier 1863, puis par une Société à responsabilité limitée « la Société centrale des bétons agglomérés système Coignet », fondée le 30 avril 1864, au capital de 1 million de francs. Pendant cette même période (1855 à 1867), l'usine de Baraban obtint une licence pour l'exploitation du brevet Landström et se mit à fabriquer des allumettes au phosphore amorphe. Elle lança également dans le commerce les engrais chimiques. Enfin elle essaya, mais sans y parvenir de façon satisfaisante, la fabrication des matières colorantes organiques Elle abandonna d'ailleurs rapidement cette fabrication ainsi que celle du prussiate de potasse, et, en 1866, elle monta la fabrication des allumettes au phosphore blanc. Le capital de la Société était alors de 3 500 000 francs (capital actuel).

Le 4 septembre 1871, l'Etat établit un impôt sur les allumettes chimiques. Puis, sous prétexte de réprimer les fraudes qui s'exerçaient sur cet impôt, l'Etat se fit attribuer le monopole de la fabrication et de la vente des allumettes chimiques par la loi du 2 août 1872. Des négociations furent entamées par la Société avec l'Etat pour qu'elle fût chargée de la fabrication des allumettes suédoises. Ces négociations n'aboutirent pas et un procès s'engagea avec l'Etat qui prétendait refuser tous droits d'indemnité d'expropriation à la Société sous prétexte qu'elle n'avait pas l'autorisation administrative qu'elle aurait dû avoir pour la fabrication des allumettes. La prétention de l'Etat fut repoussée par un jugement du 26 novembre 1875 et une indemnité de 500 000 francs fut accordée à la maison Coignet. A la même époque, la maison Coignet monta la fabrication des superphosphates. En 1882 des travaux de restauration des usines d'Heyrieux et de Saint-Denis furent entrepris. En 1891, M. Martin, directeur de l'usine de Baraban, imagina le procédé de moulage à froid du phosphore, qui consiste à faire passer sous la pression d'une presse hydraulique le phosphore solide à travers une filière. Enfin, tout récemment, l'usine de Baraban s'est mise à fabriquer le phosphure de cuivre (à 15 % de phosphore) pour l'affinage des cuivres et la fabrication du bronze phosphoreux, l'acide phosphorique purifié et les sesquisulfure de phosphore que MM. Sevène et Cahen ont appliqué à la fabrication des allumettes. Parmi les nombreuses récompenses obtenues par la Société aux expositions, nous mentionnerons deux médailles d'argent (Paris, 1849, et Paris, 1867), trois médailles de première classe (Paris, 1855, et Londres, 1862), trois diplômes d'honneur (Lyon, 1872, Philadelphie, 1876), une médaille de progrès (Vienne, 1873), une médaille « first merit » (Melbourne, 1880), deux médailles d'or (Paris, 1878, Amsterdam, 1883) et trois grands prix (Anvers 1894, et Paris, 1900). Elle a été hors concours et membre du jury aux expositions d'Anvers, 1885, Barcelone, 1888, Paris, 1889, et Lyon, 1894.

La maison *Ernest Desrues* (Pont-Audemer, Eure) exposait des colles, des gélatines, des graisses et des phosphates. Cette maison a été fondée vers 1780. — Elle a exposé pour la première fois à l'Exposition universelle de 1900 et y a obtenu une médaille de bronze. — La production annuelle varie entre 150 000 et 200 000 kilogrammes de gélatines, colles gélatines, colle pures matières, pour apprêts et autres usages. — Les sous-produits de sa fabrication se composent de graisses employées généralement pour la savonnerie (60 000 kilogrammes par an) et de marcs de colle (150 000 kilogrammes par an environ) qui constituent un très bon engrais. — Elle produit en outre de 80 à 100 tonnes par an de phosphate précipité, renfermant de 36 à 38 % d acide phosphorique soluble dans le citrate

La maison *Huyard, Marmillon et Cie* (Bordeaux, Gironde) exposait des colles et des gélatines. Elle était hors concours.

La maison *Jacquand et Cie* (23, rue d'Algérie, Lyon, Rhône) exposait des colles gélatines, des colles fortes du phosphore blanc, du phosphore amorphe, des phosphates et des superphosphates pour engrais des phosphates de soude, du phosphate d'ammoniaque, de l'acide phosphorique, du suif d'os et des engrais chimiques. Elle a obtenu deux médailles d'argent (Paris, 1867 et 1878), deux diplômes (Philadelphie, 1876), une médaille de mérite (Vienne, 1873) et trois médailles d'or (Barcelone, 1888, et Paris, 1889 et 1900).

La maison *Joudrain et Cie* (18, avenue Victoria, Paris) exposait des colles, des gélatines et des engrais. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La maison *Simon Laprévote et Cie* (3, rue de Béarn, Lyon) exposait des colles fortes, des gélatines, des colles gélatines, de la colle pour la clarification des vins et de la bière, des colles gélatines pour apprêts, des colles de Flandre, des suifs d'os, des os dégélatinés, du phosphate précipité, de la poudre d'os dégélatinés, des superphosphates d'os dégélatinés, des engrais complets à base d'os dégélatinés et des matières premières pour engrais.

Cette maison (anciennement maison Gigodot et Laprévote) a acheté, en 1865, une petite usine

de colle forte sise à Saint Fons, cité Montebello, qui n'était à cette époque qu'un établissement peu important, traitant au maximum 870 000 kilogrammes de matières premières par an Constamment agrandie et améliorée depuis cette époque, cette usine est devenue l'une des plus importantes de la région lyonnaise A la fabrication de la colle forte elle a joint en 1868, celle des gélatines et des colles gélatines (résultant du traitement chimique des os par les acides et des déchets de tannerie) et, en 1889, celle des engrais. Sa consommation en os et autres matières s'est graduellement élevée jusqu'à 13 000 000 kilogrammes (chiffre actuel) et sa vente annuelle en engrais azotés et en superphosphates a atteint 10 000 000 kilogrammes.

La maison Laprévote a été la première à appliquer, en 1872, les appareils d'évaporation dans le vide à triple effet à la concentration des bouillons gélatineux. Elle a obtenu de nombreuses récompenses aux expositions, et notamment : une médaille de bronze (Paris, 1867), trois médailles d'argent (Lyon, 1872, Paris. 1878, Barcelone, 1888), un diplôme d'honneur (Nevers, 1887) et quatre médailles d'or (Paris, 1889 et 1900, et Lyon, 1894) (deux médailles).

La maison *L. Muller et Cie* (Sotteville-les-Rouen) exposait des colles et des gélatines. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Pilon frères, Buffet et Durand Gasselin* (Chantenay-sur-Loire et Nantes) exposait des colles, des gélatines, des noirs d'os et des suifs d'os. Elle a obtenu une médaille d'argent.

Les Etablissements Achille Parent jeune, 50 rue Boileau, Paris, exposaient des colles et gélatines. Cette maison qui est dirigée actuellement par M E. Rousselot, a été fondée en 1774. Elle s'occupait à l'origine, dans son usine de Givet (Ardennes), spécialement du tannage des peaux, et ne transformait en colle que ses résidus de fabrication Dans la suite, la demande de ce produit étant devenue importante, la maison Achille Parent se décida à donner à sa fabrication une plus grande extension. Les déchets de tannerie dont elle disposait n'étant pas suffisants, elle fit l'achat de diverses autres matières premières provenant de la République Argentine, de l'Uruguay et du Brésil. Ces diverses matières premières d'excellente qualité fournirent une colle qui, vendue sous la marque « comète », acquit rapidement une très grande réputation. Actuellement, en dehors de la marque « comète », la maison Achille Parent fabrique également la colle Givet marque au « croissant », les colles genre Givet, les colles médailles, les colles gélatines et les gélatines fines.

Les Etablissements Achille Parent jeune ont obtenu une médaille d'or.

Les Etablissements E. Bourdon et Cie (50, rue Boileau, Paris) exposaient des colles et des gélatines. Cette maison est dirigée par M. V. Rousselot qui a racheté, en 1892, les Etablissements Bourdon de Châteaurenault avec l'aide de la Société E. Rousselot et Cie de Givet (Etablissements Achille Parent jeune). Elle s'est spécialisée plus particulièrement dans l'étude des questions techniques concernant la fabrication des colles et des gélatines et, de son Laboratoire, sont sorties nombre de découvertes très intéressantes pour les industries qui emploient ces produits. M. V. Rousselot a comme collaborateurs MM. Decoudun et de Beaumont qui furent comme lui élèves de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris. Les colles fabriquées par les usines de Châteaurenault sont spécialement destinées au travail du bois et à la facture des pianos ; mais à côté des marques courantes, nombre de nouveaux produits ont été créés pour répondre à des besoins nouveaux de l'industrie (colle pour le couchage des papiers, gélatine pour paillettes, etc). Les Etablissements E. Bourdon et Cie ont obtenu une médaille d'or à l'Exposition universelle de 1900.

La fabrique de colles et gélatines *Roy et Cie* (Nanterre, Seine) exposait des colles et des gélatines Cette maison a été fondée en 1822 par M. Beau, auquel succéda, quelques années plus tard M. Foullon. En 1892, M Roy, en prit la direction Il entreprit, en outre la fabrication des gélatines de toutes qualités, de la gélatine en poudre, des graisses d'os et des engrais azotés. Son usine de Nanterre occupe une superficie de 25 000 mètres carrés. Son personnel se compose de quatre vingts ouvriers et ouvrières Sa production annuelle atteint 550 tonnes. M. Roy était hors concours et membre du jury à l Exposition universelle de Paris, 1900.

La maison *Tancrède frères « A. Tancrède successeur »* (12, rue Saint-Quentin, Paris) exposait du noir animal, du suif d os, de la colle forte, de la poudre d'os dégélatinés, de l'acide sulfurique et du superphosphate d'os. Cette maison, fondée en 1836 par M. Tancrède père, s'occupait à l'origine de la fabrication du suif d'os et du noir animal, à partir des os provenant des cuisines de Paris. Plus tard, elle joignit à ces fabrications celles de la colle d'os et des superphosphates d'os. Puis sa production de phosphate d'os étant devenue insuffisante en raison des besoins toujours croissants de l'agriculture en superphosphates, elle entreprit la transformation en superphosphates des phosphates minéraux Et, enfin, pour s'affranchir de l'obligation d acquérir l acide sulfurique qui lui était nécessaire, elle en monta également la fabrication.

L'usine de la maison Tancrède frères est située à Aubervilliers, Seine, rue de la Haie-Coq, sur un terrain de 40 000 mètres carrés de superficie. Elle est reliée au réseau des chemins de fer par des voies qui la limitent sur trois faces. Elle est bordée d'un autre côté par le canal de Saint-Denis où elle possède un port, et elle a son entrée sur la route nationale.

L'aspect général de l'usine indique bien les phases successives de son développement. Elle se

compose en principe de quatre grandes divisions : sur la gauche est un immense hall de 100 mètres de longueur sur 30 mètres de largeur pour le concassage, le dégraissage et l'autoclavation des os, et à la partie supérieure duquel sont des étuves et des séchoirs à air libre pour la dessiccation des colles fortes. A droite, un hall de même dimension sert au travail du noir animal et à la fabrication des poudres d'os. Au centre, un bâtiment semblable abrite les chaudières à vapeur, les machines, les fours pour la carbonisation des os, les fours pour la dessiccation des os dégélatinés, des os dégraissés et des superphosphates. Et, enfin, dans le fond, au delà d'une cour qui est perpendiculaire aux trois halls dont nous venons de parler et parallèlement à cette cour, se trouve une série de hangars de 10 000 mètres carrés de superficie, destinés au malaxage des poudres d'os et des phosphates minéraux avec l'acide sulfurique. En arrière de ces hangars se trouvent les chambres de plomb et les fours à griller les pyrites pour la fabrication de l'acide sulfurique. Le personnel de cette usine comprend de 300 à 400 ouvriers suivant les époques.

Les os de cuisine en arrivant à l'usine sont jetés sur une toile sans fin qui les mène aux broyeurs. Tout le long de cette toile, les femmes les débarrassent des débris de verres, ferrailles et autres matières étrangères qui y sont contenus. Au sortir des concasseurs qui ont ouvert les pores des os, et facilitent par suite l'extraction de la graisse qu'ils contiennent, les os sont amenés par une chaîne à godets dans des paniers de fer percés de trous. Une fois remplis, ces paniers sont saisis par un pont roulant mu par la vapeur, qui les amène dans des cuves où ils subissent une ébullition de quelques heures ; la graisse surnage et on la recueille pour la vendre aux savonneries. Une partie de ces os dégraissés sont mis en wagons spéciaux et vont directement dans les fours à dessécher où ils sont soumis pendant 24 heures à un violent courant d'air chaud obtenu avec les chaleurs perdues de l'usine. Les autres os sont lavés dans des cylindres laveurs, introduits dans des chaudières autoclaves que l'on remplit d'eau et soumis à une pression de 2 à 3 atmosphères. Sous l'influence de la chaleur et de la pression l'osséine de l'os transformée en gélatine soluble se trouve en partie dissoute dans l'eau. Le bouillon gélatineux ainsi obtenu est alors envoyé dans un appareil à concentrer. Une fois arrivée au degré de concentration voulue, la colle est coulée dans des moules où elle se refroidit. Elle est alors divisée en feuilles mise sur des filets étendus sur des chassis et soumis à l'influence desséchante de l'air dans des séchoirs ou des étuves. Les os résiduaires sont conduits aux fours à dessécher, pulverisés en poudre fine et traités par l'acide sulfurique. Les os, desséchés immédiatement après dégraissage, sont soumis à la même opération.

Les machines de l'usine Tancrède sont au nombre de neuf, développant ensemble une force de 600 chevaux, ses chaudières sont au nombre de dix et produisent 1 000 chevaux.

La maison Tancrède a obtenu à l'Exposition universelle de 1900 le rappel de ses deux médailles d'or (agriculture et produits chimiques) de 1889.

La maison *Xardel frères* (Malzéville près Nancy) exposait des noirs d'os, des engrais divers e des sels ammoniacaux. Cette maison, fondée en 1827, n'a jamais cessé depuis cette époque de s'act croître et de progresser. Elle traite annuellement 4 000 tonnes d'os qui, après dégraissage, sone classés : en os pour la fabrication du noir, en os prêts à être traités par l'acide chlorhydriqur et en os destinés à la fabrication des engrais. La calcination des os pour la préparation du noit d'os a lieu dans des cornues placées verticalement dans des fours à reverbère, disposition qui permet d'effectuer très rapidement la charge des os dans les cornues et d'éviter les émanations qui peuvent se produire à ce moment. Les gaz qui se dégagent pendant l'opération sont condensés et recueillis, puis, après lavage, dirigés dans les foyers où se brûlent les produits non condensables. Ce dispositif a été installé, en 1841, par M. Xardel père et a subi depuis cette époque différents perfectionnements portant tout spécialement sur le dégagement et le lavage des gaz. Après carbonisation, les os sont pulvérisés. La majeure partie du noir ainsi obtenu est vendu tel quel aux raffineries de sucre. Le reste est traité par l'acide chlorhydrique et soigneusement lavé. On obtient ainsi un noir entièrement dépouillé de sels calcaires, qui trouve son débouché dans les fabriques de produits chimiques purs et les laboratoires pharmaceutiques. On choisit, pour être traités par l'acide chlorhydrique, les os présentant une grande surface et une faible épaisseur et notamment les côtes, les cornillons et l'ossature des têtes de bœufs et de vaches. Ces os fournissent, par traitement à l'acide chlorhydrique, des os acidulés qui, après lavage, chaulage et dessiccation, sont vendus aux fabriques de gélatine ; des dissolutions acides de chlorure de calcium et de phosphate de chaux qui, traitées par les dissolutions de carbonate d'ammoniaque provenant de la carbonisation des os, donnent un précipité de phosphate et de carbonate de chaux qui est utilisé comme engrais ; enfin du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les os tendres, impropres à la fabrication du noir, donnent, par broyage de la poudre d'os et après traitement par l'acide sulfurique en vase clos, des os dissous et des superphosphates d'os.

(*A Suivre*).

CÉRAMIQUE ET VERRERIE

Par **M. Albert Granger**.

Le tube broyeur Dana.

L'utilisation dans la céramique de nombreuses matières dures comme le feldspath, le quartz, le silex pulvérisés exige que ces matières soient employées à un très grand état de division.

Dans quelques appareils, le broyage se fait par choc d'une partie de la machine sur la matière à diviser; ces instruments servent en général à dégrossir la substance. Dans d'autres instruments, on fait frotter le corps contre des blocs durs qui l'usent et l'émiettent ; dans ce cas, on opère le plus souvent sur une poudre grossière dont on fait, au bout d'un temps suffisant, une poussière fine et impalpable.

Un des gros perfectionnements dans le broyage avait été apporté par le moulin Alsing. Bien conduit, ce moulin donne un bon rendement et un produit exempt de reproches. Le tube broyeur Dana, dont nous allons donner la description, est une sorte de moulin Alsing, mais un moulin Alsing considérablement amélioré.

Le tube Dana consiste en un long tube pouvant tourner autour de son axe horizontal et rempli à moitié de boulets. La surface intérieure du tube est lisse, les boulets roulent librement. Le tube est en fer, muni d'un revêtement. Des ouvertures permettent l'entrée et la sortie des matériaux. L'ouverture d'entrée est dans l'axe du cylindre et l'alimentation se fait au moyen d'une vis sans fin. La sortie s'effectue à l'extrémité opposée par des ouvertures percées dans la surface du cylindre.

Ces ouvertures ne sont pas en contact direct avec l'atmosphère, elles sont recouvertes par un anneau creux circulaire qui reçoit la poussière et la laisse écouler dans un conduit inférieur où elle est entraînée par une vis sans fin.

Le fonctionnement de l'appareil s'explique aisément : la matière introduite tombe et glisse entre les interstices des boulets, ces derniers en roulant l'écrasent entre eux et contre les parois du tube.

A mesure que le broyage s'effectue, la matière se dissémine, elle s'avance suivant la longueur du tube en rencontrant une surface broyante plus considérable puisque la quantité de matière va en diminuant de l'entrée à la sortie. La couche constituée par la matière diminue graduellement et s'élimine progressivement.

Pour la grande industrie, on donne au tube une longuenr de 5 mètres. La charge des galets de mer formant les boulets est de 3 800 kilogrammes. En marche normale, la consommation de force est de 23 chevaux-vapeur.

Cet instrument, quoique travaillant à sec, ne donne pas de dégagement de poussière.

Le tube broyeur avait déjà fait ses preuves dans l'industrie du ciment, il a été très remarqué par les céramistes à l'Exposition universelle.

Fabrication de plaques céramiques avec réseaux en fil métallique (1).

L'invention de Louis Siéver permet de faire des plaques de la forme et de la grandeur que l'on désire.

Ces plaques se composent d'une pâte maintenue par un squelette de fils métalliques ; ce support est complètement noyé dans la masse qui le recouvre complètement. La fabrication d'un semblable produit ne peut se faire sans rencontrer de grosses difficultés lorsque l'on veut obtenir des plaques dont l'épaisseur soit constante ; ce résultat ne peut être atteint que si la carcasse métallique est enduite de pâte d'une manière absolument régulière.

La pâte employée dans la fabrication peut être colorée ; sa préparation ne présente rien de particulier, la masse doit simplement être bien homogène. L'appareil destiné à appliquer la masse sur son support se compose d'une auge au-dessus de laquelle se trouve un entonnoir dont le fond est constitué par une longue fente. C'est dans cet entonnoir que l'on introduit la pâte qui doit recouvrir le treillis métallique. L'ouverture supérieure est garnie de deux règles à écartement variable entre lesquelles viendra passer la pâte ; c'est au moyen de ces deux règles que l'on détermine l'épaisseur de la couche qui doit recouvrir la carcasse métallique. Des lames à ressort,

(1) *Sprechsaal*, 1900, 1465.

fixées aux parois, ferment la fente à la base de l'entonnoir en appuyant l'une contre l'autre ; pendant le fonctionnement de l'appareil, elles appuient sur le treillis.

En faisant traverser l'entonnoir de bas en haut par le treillis métallique, il se dépose sur ce treillis une couche de pâte. Si la carcasse métallique se déroule bien tendue avec une vitesse régulière, le produit obtenu présente une surface unie et d'épaisseur constante. Le travail peut être rendu continu en enroulant la toile métallique sur un rouleau de capacité convenable, de manière à pouvoir alimenter la production pendant un temps assez long, et en munissant l'appareil d'un instrument coupeur, débitant la matière sortant de l'entonnoir en plaques de grandeur déterminée.

L'appareil coupeur comprend deux cylindres que peut animer d'un même mouvement de rotation, mais en sens inverse, un système de roues dentées. L'un de ces cylindres porte un couteau et l'autre une matrice disposée pour le recevoir ; ces deux pièces se trouvent au-dessous du plan des axes des deux cylindres. La couche de pâte et son support passant librement entre les deux cylindres, il suffit, pour déterminer la section, d'embrayer ces deux cylindres ; le couteau et la matrice s'avancent en face l'un de l'autre et coupent le treillis. On ramène le dispositif en arrière et tout se trouve prêt pour laisser se dérouler une nouvelle longueur de treillis suffisante pour une seconde plaque.

Une fois séchées, les plaques sont cuites dans un four à moufles. On peut employer sur ces plaques les couleurs utilisées pour le décor céramique. Quand la décoration est terminée, on passe encore une fois au four.

§ Recherches sur les porcelaines chinoises.

M. Vogt [1] a repris l'étude des porcelaines chinoises, porcelaines sur lesquelles nos renseignements étaient encore incomplets. Grâce à la belle collection de matières brutes et de matières fabriquées envoyée par M. Scherzer, consul à Han-Keou, il a été possible à l'expérimentateur de faire une étude très détaillée de la fabrication chinoise.

Nous allons résumer le long mémoire publié sur cette question et mettre en évidence les points les plus saillants.

Matières premières. — Les matières premières employées dans la préparation des pâtes et couvertes sont : le kaolin, le hoa-ché, le petun et le yeou-ko. Ces matériaux sont assez différents par leurs propriétés des substances mises en œuvre par l'industrie européenne.

Les kaolins chinois par exemple sont des mélanges de kaolinite, de mica, de quartz et de feldspath. Ces deux derniers minéraux peuvent être contenus dans le mélange en quantité notable.

L'analyse de ces roches a été conduite comme il suit : la matière, finement broyée, a été séchée à 120° jusqu'à poids constant, pour déterminer l'eau hygroscopique ; l'eau de composition et les matières volatiles ont été dosées par la perte de poids, après calcination au chalumeau à gaz.

La matière, simplement séchée à l'air, a été ensuite soumise à l'action de l'acide sulfurique dilué (2 volumes d'acide pour 1 volume d'eau). On chauffe d'abord le mélange de 10 parties d'acide dilué pour 1 partie de matière, mise en suspension dans l'eau, au bain-marie pendant 11 heures, puis à une température telle que l'acide sulfurique émette d'abondantes vapeurs, et cela jusqu'à cessation presque complète de ces vapeurs. On humecte de nouveau le tout, après refroidissement, avec de l'acide sulfurique, on le chasse par évaporation, puis on recommence encore une fois la même opération, estimant après ces trois attaques, qui durent plus de 24 heures, l'action de l'acide sulfurique épuisé. L'évaporation de l'acide doit être faite sans trop élever la température, pour ne pas rendre les parties décomposées difficilement solubles dans l'eau acidifiée, lors des traitements subséquents.

Le produit de l'attaque ainsi faite est repris par l'acide chlorhydrique concentré, à la température du bain-marie, pendant environ une demi-heure ; alors on ajoute de l'eau et on laisse digérer 1 heure à cette même température. On recommence trois fois ce traitement en séparant chaque fois par filtration le liquide surnageant ; on lave le résidu insoluble, réuni sur le filtre, avec de l'eau qu'on a soin d'aciduler pour éviter que les liqueurs ne passent troubles au travers des filtres.

La matière en expérience se trouve, par cette attaque, décomposée en deux parties : l'une insoluble, formée de la silice, provenant des silicates détruits par l'acide sulfurique, mélangée aux silicates inattaqués et au quartz qui peuvent être présents ; l'autre soluble, qui est dans le liquide filtré, contient les bases des silicates décomposés, bases que l'on dose par les procédés classiques de l'analyse.

(1) *Bull. Soc. d'Encouragement*, 1900, p. 530.

La portion insoluble est soumise trois ou quatre fois à l'action d'une lessive bouillante de carbonate de soude à 7 % de carbonate anhydre, dans laquelle la silice provenant des silicates inattaqués se dissout, tandis que les quartz et les silicates indécomposés restent insolubles.

On précipite la silice dissoute par évaporation, après avoir saturé par l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline.

Le résidu, resté sur le filtre après lavage, qui contient le quartz et les silicates résistant à l'action de SO^4H^2, est calciné et pesé, puis attaqué par l'acide fluorhydrique pour en déterminer la composition par les moyens ordinaires.

Une seconde attaque de la matière par le carbonate de soude en fusion permet d'établir sa teneur totale en silice ; si de ce poids de silice on retranche celui de la silice trouvée dans la partie décomposée par SO^4H^2, on obtient le poids de la silice contenue dans la portion insoluble, qui a été attaquée par l'acide fluorhydrique, comme il vient d'être dit.

On a dans quelques cas remplacé l'attaque par l'acide sulfurique qui est d'un emploi assez long, par celle à l'aide de l'acide azotique de densité 1,20, en tube scellé à 200° pendant 2 heures ; ce procédé a l'avantage d'être plus rapide et de permettre d'appliquer la méthode si pratique de Deville, de la séparation des bases par décomposition de leurs azotates. Les tubes en verre dur de Bohême ne sont que fort peu attaqués dans cette opération ; les faibles corrections, relatives à la potasse surtout qu'impose cependant l'emploi de ces tubes, sont déterminées à l'aide d'un tube témoin, chauffé en même temps et contenant la même quantité d'acide azotique que celui où se trouve la matière à analyser.

Des analyses faites simultanément sur la même substance par ces deux procédés ont donné des résultats absolument concordants, aussi bien pour la partie soluble que pour la portion insoluble.

Ces méthodes d'analyses ont été appliquées à l'étude des kaolins, hoa-ché, pétun et yeou-ko.

Les *kaolins* étudiés provenaient de Ming-cha et de Toug-hang ; ils sont loin d'être aussi blancs et aussi plastiques que les beaux kaolins d'Europe.

Les *hoa-ché* servent tout à la fois à composer des pâtes où ils entrent aux lieu et place du kaolin et à faire des blancs. Les hoa-ché, qui entrent dans la composition des pâtes sont rudes, friables, jaunâtres ; ceux qui sont destinés à faire des blancs de rehaut sont d'une grande finesse et d'une blancheur éclatante ; les hoa-ché de belle qualité sont presque totalement décomposés par l'acide sulfurique, tandis que ceux de qualité inférieure laissent un résidu inattaqué de près de 20 %.

Les *pé-tun-tsé* sont des roches à pâte homogène, à grain très fin ; les éléments qui les composent ne sont plus reconnaissables à l'œil nu, ils ont une couleur qui varie du gris jaune au gris bleu. Broyés, les pétun ont une plasticité suffisante pour donner aux briques moulées (forme sous laquelle ils sont vendus par le fabricant) une consistance suffisante.

Les pétuns sont composés de deux parties distinctes, l'une attaquable par l'acide sulfurique, l'autre résistant à son action ; ce fait les différencie nettement des pegmatites ou des pétrosilex d'Europe avec lesquels on avait cru pouvoir les identifier.

Le *yeou-ko* est indiqué par Scherzer comme un élément fusible : « Yeou-ko est le nom donné par les Chinois à des pétrosilex de diverses provenances et dont le degré de fusibilité est légèrement inférieur à celui des pétuns ».

Le yeou-ko entre dans la composition des pâtes et dans celle des couvertes.

Nous donnons dans les tableaux ci-dessous la composition chimique et la constitution de ces différentes matières.

COMPOSITION CHIMIQUE

Kaolins	Ming-cha			Tong-hang		
	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total
SiO^2	27,09	26.56	54,55	39,72	9,28	49
Al^2O^3	23,54	6,63	30,27	32,52	1,19	33,71
Fe^2O^3	0,90	»	0,90	2.72	»	2,72
Mn^3O^4	0,51	»	0,51	traces	»	»
CaO	0,10	0,17	0,27	0,10	»	0,10
MgO	0,05	0,04	0,09	0,37	0,08	0,45
K^2O	1,32	0,78	2,10	1,34	1,19	2,53
Na^2O	0,45	3,37	3,82	0.48	0,15	0,63
H^2O	7,67	»	7,67	11,33	»	11,33
	62,53	37,55	100,18	88,58	11,89	100,47

Hoa-ché	1			2			3		
	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total
SiO^2	43,63	3,67	47,31	47,10	0,48	47,58	35,80	15,07	50,88
Al^2O^3	37,46	0,28	37,74	37,21	0,15	38,71	31,83	2,22	34,00
Fe^2O^3	»	»	»	1,34	»	»	»	»	»
CaO	0,26	»	0,26	0,37	»	0,37	0,15	»	0,15
MgO	0,09	»	0,09	0,28	»	0,28	0,31	»	0,31
K^2O	3,05	»	3,05	2,83	traces	2,83	1,41	1,66	3,07
Na^2O	0,62	0,20	0,82	0,51	(traces)	0,56	0,27	0,18	0,45
H^2O	10,82	»	10,82	11,03	»	11,03	10,77	»	10,77
	95,93	95,93	100,09	100,67	0,63	101,36	80,54	19,13	99,68

Pétun	Chéo-Ki			Yu-kan			Ki-men 1		
	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total
SiO^2	18,55	57,64	76,19	16,86	57,58	74,44	14,47	61,42	75,89
Al^2O^3	15,30	1,21	16,51	12,81	3,06	15,87	11,58	4,63	16,21
Fe^2O^3	»	»	»	1,21	»	1,21	»	»	»
CaO	0,24	»	0,24	0,21	»	0,21	0,08	»	0,08
MgO	0,11	»	0,11	0,07	»	0,07	0,08	»	0,08
K^2O	3,51	0,19	3,70	2,45	0,37	2,82	2,46	0,32	2,78
Na^2O	0,36	0,41	0,77	0,54	1,40	1,94	0,32	2,45	2,77
Fl.	»	»	»	0,11	»	0,11	0,40	»	0,40
Débris organiques	2,34	»	2,34	0,20	»	0,20	»	»	»
H^2O	»	»	»	2,83	»	2,83	1,87	»	1,81
	40,41	59,45	99,86	37,29	62,41	99,70	31,26	68,82	100,08

	Ki-men 2			San-pao-pong		
	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total
SiO^2	11,96	64,21	76,17	8,10	61,40	74,50
Al^2O^3	8,93	6,22	15,15	7,12	8,87	15,99
Fe^2O^3	0,46	»	0,46	»	»	»
CaO	0,11	0,08	0,19	0,35	»	0,35
MgO	traces	0,06	0,06	0,00	»	0,01
K^2O	2,26	0,15	2,41	1,69	1,53	3,22
Na^2O	0,36	3,14	3,90	0,38	4,29	4,67
H^2O hygrom.	0,51	»	0,51	»	»	»
H^2O	1,44	»	1,44	1,26	»	1,24
	26,03	74,26	100,29	18,89	81,09	99,91

Yeon-Ko	Koui-Ki			Manufacture impériale			Tou-tchang		
	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total	décomposé par SO^4H^2	non décomposé	Total
SiO^2	15,21	62,11	71,32	14,77	63,30	78,07	13,75	54,09	77,84
Al^2O^3	11,28	2,61	13,89	10,87	2,20	13,07	10,75	2,14	12,89
Fe^2O^3	0,46	»	0,46	0,90	»	0,90	0,65	»	0,65
CaO	1,64	»	1,14	1,11	»	1,11	1,61	0,08	1,69
MgO	»	»	»	traces	»	»	0,22	»	0,22
K^2O	2,97	0,08	3,05	2,72	0,16	2,88	2,83	0,09	2,92
Na^2O	0,39	1,56	1,95	0,22	0,96	1,18	0,32	1,22	1,54
CO^2	0,90	»	0,90	0,86	»	0,86	0,80	»	0,80
Fl.	traces	»	»	»	»	»	»	»	»
H^2O	1,80	»	1,80	1,84	»	1,84	1,72	»	1,72
	35,15	66,36	101,51	33,29	66,62	99,89	31,65	67,62	110,27

CONSTITUTION

	Kaolins		Hoa-chés			Pé-tuns	
	Ming-Cha	Tong-Kang	1	2	3	Cheo-Ki	Yu-Kan
Kaolinite	46,50	75,02	68,48	63,25	66,66	40,55	37,29
Mica	17,00	13,58	12,08	32,60	33,34	40,55	37,29
Albite	34,00	»	»	»	»	5,62	15,87
Orthose	»	6,78	11,84	»	»	»	»
Quartz	2,5	5,11	7,30	4,15	»	53,83	46,84
Silice hydratée	»	»	»	»	»	»	»
Carbonate de chaux	»	»	»	»	»	»	»

	Pé-tuns			Yeou-Ko		
	Ki-men	1 et 2	San-Pao-Pong	Koui-Ki	Manufacture impériale	Tout-chang
Kaolinite	31,26	26,03	18,89	»	»	»
Mica	31,26	26,03	18,89	31,3	31,4	30,2
Albite	23,57	31,59	45,84	13,4	11,0	11,0
Orthose	»	»	»	»	»	»
Quartz	45,17	42,38	35,87	52,9	55,6	56,5
Silice hydratée	»	»	»	1,0	»	»
Carbonate de chaux	»	»	»	2,0	1,9	2,3

Ces nombres sont déduits du résultat des analyses précédentes.

Les alcalis de la partie soluble proviennent des micas qui sont attaquables par l'acide sulfurique.

Les feldspaths, le quartz constituent la partie insoluble.

En résumé : les *matières plastiques* chinoises sont des mélanges dans lesquels dominent la kaolinite et le mica blanc, les *matières fusibles* (Yeou-ko et Pé-tun) renferment du quartz, du mica blanc et de petites quantités de feldspath à l'état d'albite.

Voici quelques compositions de pâtes :

	I	II
Kaolin de Tong-Kang	40	30
Pétun de Ki-men	40	50
Yeou-Ko de Koui-Ki	20	20
	III	IV
Hoa-ché	57,15	40
Yeou-Ko de Ton-tchang	42,85	60

I. — Pâte du fabricant Ho.
II. — Pâte du fabricant Li.
III. — Pâte pour grosses pièces.
IV. — Pâte pour pièces moyennes.

Nous ne reproduirons pas ici les analyses de toutes les pâtes étudiées par l'auteur et les constitutions qu'il a déduites, d'après ses résultats. Nous mettrons les pâtes sous forme de formules, comme il est d'usage, et nous les comparerons avec d'autres pâtes connues.

$$\text{I.} \quad 16{,}96\ SiO_2 \left\{ \begin{array}{l} 3{,}32\ Al_2O_3 \\ 0{,}18\ Fe_2O_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0{,}043\ CaO \\ 0{,}078\ MgO \\ 0{,}576\ K_2O \\ 0{,}303\ Na_2O \end{array} \right.$$

$$\text{II.} \quad 15{,}17\ SiO_2 \left\{ \begin{array}{l} 3{,}07\ Al_2O_3 \\ 0{,}10\ Fe_2O_3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0{,}204\ CaO \\ 0{,}038\ MgO \\ 0{,}413\ K_2O \\ 0{,}345\ Na_2O \end{array} \right.$$

IV.	14,40 SiO^2	2,79 Al^2O^3 0,08 Fe^2O^3	0,139 CaO, MgO 0,371 K^2O 0,490 Na^2O
Pâte de la Manufacture Impériale	14 SiO^2	2,71 Al^2O^3 0,08 Fe^2O^3	0,041 CaO 0,363 K^2O 0,596 Na^2O
» pour turquoise	21,20 SiO^2	2,95 Al^2O^3 0,08 Fe^2O^3	0,064 CaO 0,005 MgO 0,735 K^2O 0,105 Na^2O
» de vieux Chine	15,00 SiO^2	2,85 Al^2O^3 0,15 Fe^2O^3	0,051 CaO 0,116 MgO 0,654 K^2O 0,179 Na^2O
» du Japon	14,33 SiO^2	2,452 Al^2O^3 0,145 Fe^2O^3	0,1480 CaO 0,0056 MgO 0,3954 K^2O 0,4510 Na^2O
» de Limoges	14,38 SiO^2	2,737 Al^2O^3 0,038 Fe^2O^3	0,1409 CaO 0,1196 MgO 0,4032 K^2O 0,3372 Na^2O
» nouvelle de Sèvres	14 SiO^2	2,72 (Al^2O^3, Fe^2O^3)	0,192 CaO 0,328 K^2O 0,480 Na^2O
» dure de Sèvres	8 SiO^2	2,82 (Al^2O^3, Fe^2O^3)	0,664 CaO 0,132 K^2O 0,210 Na^2O

Si l'on considère le rapport moléculaire de la silice à l'alumine, on constate qu'il s'écarte peu de 5 ; dans la pâte pour turquoise il s'élève à 6,95 et dans la pâte dure de Sèvres il baisse à 2,84.

Scherzer, dans son voyage dans la région porcelainière de la Chine, n'a pas vu de trace du procédé qui consiste à laisser vieillir les pâtes à porcelaines dans un endroit humide, de façon à amener une sorte de fermentation qui amène l'homogénéité.

L'on broie dans l'eau les matériaux et l'on brasse le mélange ; après six heures l'on procède à la lévigation dont le produit recueilli sur une toile est mis à sécher dans une cazette entre deux couches de briques sèches. Cette pâte est travaillée et distribuée sous forme de pains à l'ouvrier. Le résidu de la lévigation est vendu et sert à la fabrication de porcelaines de qualité inférieure.

Les pâtes chinoises à l'état cru sont en général moins blanches, moins fines, que les belles pâtes de France, leur plasticité, sans être de même allure, leur est à peu près égale. Il est à remarquer que toutes les pâtes chinoises doivent être cuites en atmosphère franchement réductrice pour acquérir leur transparence et leur blancheur maxima.

Les pâtes chinoises ne subissent pas de cuisson en dégourdi pour la mise en couverte. L'application de la couverte se fait par aspersion sur le crû. Quand il s'agit de grandes pièces on applique trois couches par insufflation, la quatrième et dernière couche est donnée au moyen d'un pinceau très doux.

La couverte chinoise est formée d'un mélange de calcaire et de Yeou-Ko. On peut la représenter par la formule :

$$4{,}57\ SiO^2 \left\{ \begin{array}{l} 0{,}556\ Al^2O^3 \\ 0{,}018\ Fe^2O^3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0{,}680\ CaO \\ 0{,}043\ MgO \\ 0{,}142\ Na^2O \\ 0{,}135\ K^2O \end{array} \right.$$

La chaux, introduite dans la couverte, provient de la calcination de calcaire pur. Les morceaux les plus blancs sont choisis avec soin et placés sur un lit de fougères ; sur cette première couche on en place une seconde, puis une autre jusqu'à sept successivement. On met le feu aux fougères et l'on obtient un mélange de chaux et de cendres. Ce mélange est pulvérisé.

On mêle avec de l'eau et on brasse ; le lait de chaux ainsi préparé est débarrassé du liquide clair qui surnage et mélangé à du lait de Yeou-Ko.

La température de cuisson des porcelaines de Chine est certainement inférieure à celle généralement employée en Europe, mais l'écart qui existe n'est pas considérable. Les porcelaines de France cuisent à 1370°, on peut admettre pour les pâtes chinoises 1280°-1300°.

Le four des Chinois est un four couché à axe horizontal D'après les renseignements que l'on possède sur ces fours et leur conduite, la température et la nature de l'atmosphère doivent présenter d'assez grandes différences dans toute la longueur du four ; les ouvriers chinois n'ignorent pas ces différences et savent en tirer parti. Il est probable que près du foyer doivent être placés, en première ligne, les couvertes craquelées peu fusibles et qui ont besoin d'un excès de feu pour

se bien truiter ; puis les vases céladons et rouges, parce qu'ils se développent dans l'atmosphère réductrice qu'on rencontre surtout près du foyer ; ensuite viennent les vases à couverte incolore ordinaire et à couverte bleue, et enfin les vases noirs, dont la couverte est très fusible.

Il se peut que les turquoises, ainsi que les émaux dits de demi-grand feu, qui exigent pour leur bonne venue une atmosphère oxydante, soient placés près de la cheminée, car cette atmosphère peut être facilement obtenue en ce point par des rentrées d'air habilement ménagées à l'aide des derniers orifices placés près du sommet de la voûte.

Les couvertes craquelées des Chinois diffèrent de la couverte ordinaire par le remplacement de la chaux par un feldspath, ce qui augmente les alcalis proprements dits, et en même temps la silice dans la couverte pour craquelures.

Les formules des couvertes à fines craquelures et à grandes craquelures sont, d'après les analyses qui en ont été faites :

$$8{,}93\ SiO^2\ 1{,}023\ Al^2O^3 \left\{\begin{array}{ll} 0{,}220 & MgOCaO \\ 0{,}134 & K^2O \\ 0{,}646 & Na^2O \end{array}\right.$$

$$10{,}89\ SiO^2\ 1{,}24\ Al^2O^3 \left\{\begin{array}{ll} 0{,}723 & MgOCaO \\ 0{,}135 & K^2O \\ 0{,}142 & Ma\ O \end{array}\right.$$

Comparées avec la formule déjà donnée de la couverte ordinaire, ces formules montrent peu de variations dans le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3}$, le principal changement apporté consiste, comme on le voit, dans l'introduction des alcalis aux lieu et place de la chaux.

Cette dernière substance tombe de 0,723 CaO à 0,220 CaO pour les craquelés fins et à 0,371 pour les craquelés à grandes mailles. La variation de la teneur en chaux et en silice serait donc la cause de la production des craquelures ; un dosage raisonné d'un mélange de couverte blanche et de couverte craquelée fine permettrait de faire varier à volonté la dimension des mailles des craquelures obtenues. Ajoutons que la cuisson a une influence énorme sur la production du craquelé et que, suivant que la températnre aura atteint une valeur plus ou moins grande, les résultats seront susceptibles de modifications.

Couvertes colorées. — Les Chinois employent depuis fort longtemps les couvertes colorées, et voici à côté des formules des fabricants d'Extrême Orient les formules de reconstitution établies par l'auteur :

Céladon

Hoei-Yeou	13,6	Kaolin	12,00
Argile ferrugineuse	15,0	Argile ferrugineuse	12,00
Yeou-Ko	71,4	Feldspath	30,00
		Sable quartzeux	32,00
		Craie	14,00

Bronze

Lao'(Asbolane ou Wad cobaltifère.	8,0	Oxyde de cobalt	0,40
Hoei Yeou	12,5	Bioxyde de manganèse	1,80
Yeou-Ko	79,5	Colcotar	1,00
		Kaolin	14,00
		Pegmatite	65,00
		Sable quartzeux	8,40
		Craie	11,00

Noir. — On obtient cette tonalité en ajoutant à du hoei-yeou du wad cobaltifère et de l'argile ferrugineuse.

Rouge de cuivre. — La couverte kun-houng est obtenue à l'aide d'un fondant plombeux dans lequel on incorpore du cuivre.

On fond, dans une chaudière, parties égales de poudre de silex et de limaille de plomb Ce mélange est brassé lors de la fusion du métal de manière à former un mélange homogène. Après refroidissement la matière est broyée dans un mortier de porcelaine avec du salpêtre :

Mélange prééédent	10 livres
Salpêtre	3 livres 4 onces

On place dans une cazette bien lutée, enfoncée dans le gravier qui constitue le sol du four. Le résultat de la fusion est un verre que l on pulvérise (ting-leao).

On mélange alors :

Ting-leao	64
Jade artificiel	64
Limaille de cuivre	12
Perles de verre colorées	12
Verre à bouteille	12

Ce mélange broyé pendant un mois est délayé dans la couverte blanche au lait de Yeou-Ko et au lait de chaux.

La première couche est appliquée sur *biscuit* par immersion, puis, une fois la couche séchée au soleil, on applique au pinceau trois nouvelles couches, en augmentant à dessein l'épaisseur sur les bords et la partie supérieure du vase ; cette disposition permet d'éviter que l'émail fondu ne laisse, en s'écoulant, une couche d'épaisseur insuffisante,

La cuisson a lieu dans la partie supérieure du laboratoire du four à porcelaine.

La pâte employée par les Chinois pour les couvertes Kun-houng est une pâte de composition ordinaire, mais notablement plus ferrugineuse.

Le Kun-houng peut être reproduit avec les compositions suivantes :

I. Email vert olive	
Sable	50
Mininm.	30
CO^3K^2	12
CO^3Na^2	8

II. Couverte	
Email vert olive.	20
Cristal incolore	20
Pegmatite	30
Kaolin argileux sec	4
Sable quartzeux.	20
Craie	13
Carbonate de magnésie	3

Les Chinois emploient aussi le rouge de cuivre sous couverte de yeou-li-houng. Cette composition s'applique au pinceau sur le cru.

On fait d'abord un mélange de 7 parties de poudre de plâtre et de 3 parties de cuivre. Ce mélange est broyé puis délayé dans l'eau. De l'analyse du yeou-li-houng on peut déduire que le rouge sous couverte serait composé d'environ :

Limaille de cuivre tenant	25	Oxyde de cuivre.	14
		Argile rouge	11
Argile rouge			10
Hoei-Yeou.			65

On peut le reconstituer avec:

Argile ferrugineuse	20
Craie	66
Cuivre précipité par le zinc	14

Emaux. — Outre les couvertes de grand feu les Chinois utilisent les émaux de demi-grand feu.

Le turquoise est bien connu par les pièces que possèdent nos musées. La simplicité avec laquelle les Chinois préparent le turquoise, cet émail considéré si longtemps chez nous comme très délicat à obtenir, est vraiment remarquable ; rien dans sa composition n'est soit fondu, soit fritté, toute la préparation se résume à mélanger et à broyer ensemble du salpêtre, du quartz et de la limaille de cuivre en proportions convenables et l'émail turquoise est prêt à être employé sur les vases de porcelaine qu'on désire orner de ce ton.

L'émail chinois analysé contenait :

Azotate de potassium	40,83
Limaille de cuivre	8,56
Quartz	49,18
Humidité	1,45

L'émail vert paraît composé d'un verre coloré en vert, de céruse, d'une matière cuivreuse et d'une argile ocreuse,

L'émail jaune est composé comme il suit :

Sable quartzeux	20,00
Céruse	75,00
Ocre rouge	5,00

L'émail violet est coloré avec du leao (manganèse cobaltifère).

Sable quartzeux	19,00
Céruse	76,00
Léao	19,00

Les Chinois préparent leurs émaux pour fonds avec simplicité, ils ne font que mélanger les matières premières sans leur faire subir aucune vitrification préalable. Ce mode opératoire doit retarder la cuisson de l'émail, mais, cuits au four à porcelaine, ils subissent une action calorifique prolongée, ce qui n'a pas lieu dans les moufles.

Sur la composition des verres à bouteilles.

Par le **Dr Ehr. Dralle** (1).

La chimie du verre a fait un progrès marqué grâce aux travaux de Carl Zulkowski et nous allons ici exposer quelques-unes de ses conclusions. Nous rechercherons, en examinant un certain nombre de verres à bouteilles préparés par les procédés modernes, quelles sont les conditions que ces verres doivent remplir d'après Zulkowski pour être d'un bon emploi.

I. — En chauffant la silice avec un carbonate alcalin (carbonate de sodium) on obtient d'abord un méta silicate :

$$SiO^2 + Na^2CO^3 = SiO(ONa)^2 + CO^2$$

L'ortho silicate se produit lorsque l'on chauffe le mélange à une température plus élevée en introduisant une plus grande quantité de carbonate ou bien quand on opère avec des bases alcalines au lieu des carbonates. Comme dans la fabrication du verre les bases ne sont jamais en excès et que les matières premières sont soit à l'état de sulfate, soit à l'état de carbonate, il ne peut se produire que du méta silicate.

II. — Si la silice est en excès c'est le silicate d'un acide polymétasilicique bibasique qui prend naissance et la quantité de silice, pouvant s'unir aux bases pour former un silicate, se trouve alors dépendre de la température. Le verre d'albâtre, que l'on compte parmi les plus riches en silice, renferme 8 molécules de silice pour 1 molécule de K^2O.

III. — Un véritable verre est un silicate double contenant deux bases, l'une, du type MO, doit être une terre alcaline ou un oxyde d'un des métaux lourds. Dans la pratique les verres sont des trisilicates et leur formule type peut être représentée par

$$6\,SiO^2.\,R^2O.$$

IV. — L'introduction d'un métal divalent diminue la solubilité et Zulkowshi attribue cet effet au groupement nouveau produit dans le silicate. Ce groupement nouveau met en contact plusieurs groupements SiO, il y a production d'un acide polysilicique.

La formule précédente développée deviendra :

$$R\begin{cases} O.\,SiO.\,O.\,SiO.\,O.\,SiO.\,OR. \\ O.\,SiO.\,O.\,SiO.\,O.\,SiO.\,OR. \end{cases}$$

Remarquons toutefois que les verres ne sont pas des triméta silicates simples, ce sont des mélanges de polysilicates ; la formule générale, en étudiant la question dans ce sens, serait :

$$Si^nO^{2n-1}\begin{cases} OR\ \ RO \\ O\ \ M\ \ O \end{cases}Si^nO^{2n-1}$$

V. — Zulkowski fait remarquer que l'emploi dans la pratique de cette formule constitutive serait de peu d'avantage. Il est possible de préparer un verre homogène en prenant comme rapport de la silice aux bases le rapport indiqué par la première formule.

VI. — Dans le cas d'un verre coloré on se trouve en présence d'un mélange de polysilicates en général ; le métal déterminant la coloration se trouvera entrer dans la constitution d'un de ces silicates.

VII. — Le rôle de l'alumine avait été déjà considéré par Frank qui pensait que ce corps se comportait comme un acide. Pour Zulkowski l'alumine agissait à la manière de l'acide métasilicique ; dans la fusion de l'alumine avec de la potasse ou du carbonate de potassium, il signalait la production de $Al^2O^2(OK)^2$. L'union d'une molécule de silice avec une molécule d'alumine et une molécule de chaux serait alors ainsi représentée :

$$SiO^2 + Al^2O^3 + CaO = O.\,SiO.\,O.\,Al^2O^2.\,O \quad (\text{les deux O extrêmes liés à } Ca)$$

VIII. — La classification des verres reposera sur le rapport de la silice aux bases ; dans cette manière de procéder l'alumine et l'oxyde de fer seront comptés avec les bases (Weber n'admet pas cette proposition et compte ces corps avec la silice). Benrath a donné, comme formules-limites de bons verres :

$$R^2Si^3O^7 + MSi^3O^7 \quad \text{et} \quad 5\,R^2Si^3O^7 + 7\,MSi^3O^7.$$

Weber se range à son avis en ajoutant toutefois que l'on peut forcer la teneur en alcalis à la condition d'augmenter la proportion de silice. Tscheuschner, *écrivant en équivalents*, représente ainsi les verres :

$$xAO + yEO + zSiO^2$$

(1) *Sprechsaal*, 1900, nos 37, 38 et 39.

Numéros des verres	Origine et coloration	Silice		Alumine		Fer compté			
						en FeO		en Fe^2O^3	
		°/₀	en molécules	°/₀	en molécules	°/₀	en molécules	°/₀	en molécules
1	Wirges, vert	64,80	1,080	12,00	0,116	1,43	0,02	1,60	0,01
2	Id.	63,73	1,062	12,74	0,124	1,36	0,019	1,51	0,009
3	Id.	64,18	1,069	12,88	0,125	2,18	0,030	2,48	0,015
4	Id.	60,20	1,003	14,92	0,144	2,09	0,029	2,32	0,014
5	Wirges, brun-rouge	60,25	1,004	10,23	0,99	1,41	0,019	1,57	0,009
6	Id.	57,55	0,906	13,58	0,132	1,73	0,024	1,92	0,012
7	Gerresheim, vert	64,06	1,051	12,00	0,116	1,42	0,017	0,00	0,008
8	Gerresheim, brun	58,90	0,981	9,33	0,090	1,33	0,018	1,48	0,009
9	Siemens, à Dresde, brun	54,90	0,915	10,12	0,098	1,11	0,015	1,25	0,008
10	Siemens, à Dresde, vert	61,09	1,018	11,42	0,111	1,19	0,016	1,33	0,008
11	Id.	61,92	1,034	8,73	0,084	1,63	0,022	1,81	0,011
12	Id.	63,98	1,066	8,90	0,086	2,15	0,030	2,66	0,016
13	Himly et Holscher, Nienburg-sur-le-Weser	64,05	1,067	7,01	0,068	1,70	0,023	1,89	0,011
14	Heye, même localité, vert	67,60	1,126	9,00	0,087	1,007	0,011	0,00	0,006
15	Charlottenbourg, vert	64,42	1,074	5,00	0,058	2,45	0,018	0,00	0,008
16	Stralau, vert	61,78	1,029	5,00	0,058	1,00	0,012	0,00	0,006
17	Osterwald, vert	66,92	1,115	6,51	0,063	2,06	0,028	2,29	0,014
18	Gressling-Brachwede, vert	65,00	1,083	6,00	0,058	1,10	0,014	0,00	0,006
19	Porta Westphalica	63,26	1,054	5,50	0,053	1,90	0,026	2,20	0,012
20	Turin	63,23	1,054	4,23	0,041	1,04	0,014	1,16	0,007
21	Bouteille à champagne française, vert	62,84	1,047	4,00	0,039	1,45	0,015	0,00	0,008
22	Bouteille à champagne allemande, vert	61,35	1,022	8,00	0,078	1,00	0,011	0,00	0,006

Manganèse compté				Chaux		Magnésie		Potasse et soude		Rapport des bases aux acides		Rapports $SiO^2Al^2O^3$: RO : R^2O
en MnO		en Mn^2O^3										
°/₀	en molécules	°/₀	en molécules	°/₀	en molécules	°/₀	en molécules	°/₀	en molécules	I	II	
»	»	»	»	13,60	0,243	»	»	8,00	0,181	$\frac{0.381}{1,196} = 0,31$	$\frac{0,361}{1,206} = 0,30$	4,54 : 1 : 0,45
»	»	»	»	11,63	0,207	»	»	10,39	0,154	$\frac{0,380}{1,186} = 0,32$	$\frac{0,361}{1,195} = 0,30$	5,02 : 1 : 0,68
traces	traces	traces	traces	10,35	0,185	»	»	10,11	0,150	$\frac{0.365}{1,194} = 0,30$	$\frac{0,335}{1,209} = 0,27$	5,05 : 1 : 0,7
1,27	0,018	1,42	0,018	12,20	0,218	»	»	9,13	0,135	$\frac{0.400}{1,147} = 0,34$	$\frac{0,353}{1,169} = 0,30$	4,3 : 1 : 0,51
6,04	0,085	6,72	0,042	13,76	0,246	»	»	8,31	0,123	$\frac{0.473}{1,103} = 0,43$	$\frac{0.369}{1,134} = 0,32$	3,15 : 1 : 0,35
7,81	0,110	8,09	0,055	10,30	0,184	0,36	0,259	8,48	0,125	$\frac{0.452}{1,038} = 0,43$	$\frac{0.318}{1,105} = 0,29$	3,1 : 1 : 0,38
»	»	»	»	14,50	0,259	»	»	7,88	0,117	$\frac{0.393}{1,167}$ — 0,33	$\frac{0.376}{1,175} = 0,30$	4,2 : 1 : 0,42
8,31	0,117	9,25	0,059	14,57	0,260	»	»	7,41	0,110	$\frac{0,506}{1,071} = 0,472$	$\frac{0.371}{1,139} = 0,325$	2,7 : 1 : 0,27
7,47	0,105	8,04	0,052	13,20	0,235	traces	traces	Na^2O 10,41 K^2O 1,00	0,168 0,010	$\frac{0.533}{1,100} = 0,484$	$\frac{0.413}{1,160} = 0,356$	3,1 : 1 : 0,05
0,32	0,004	0,35	0,002	12,75	0,227	0,114	0,029	Na^2O 9,021 K^2O 1,321	0,145 0,014	$\frac{0.435}{1,269} = 0,342$	$\frac{0,415}{1,279} = 0,324$	4,6 : 1 : 0,36
0,50	0,07	0,55	0,003	13,22	0,235	4,12	0,103	K^2O 0,03 Na^2O 8,63	0,006 0,137	$\frac{0.051}{1,118} = 0,456$	$\frac{0.481}{1,132} = 0,424$	3,0 : 1 : 0,36
»	»	»	»	17,46	0,312	»	»	7,30	0,16	$\frac{0.442}{1,152} = 0,383$	$\frac{0,412}{1,138} = 0,353$	3,3 : 1 : 0,23
»	»	»	»	16,00	0,285	1,32	0,033	9,12	0,147	$\frac{0.448}{1,135} = 0,430$	$\frac{0.465}{1,146} = 0,405$	3,3 : 1 : 0,43
»	»	»	»	14,31	0,255	»	»	Na^2O 6,45 K^2O 0,57	0,104 0,016	$\frac{0,386}{1,113} = 0,346$	$\frac{0.375}{1,119} = 0,335$	4,1 : 1 : 0,45
2,38	0,032	2,53	0,016	17,25	0,308	1,33	0,033	Na^2O 6,82 K^2O 0,40	0,110 0,004	$\frac{0.505}{1,132} = 0,446$	$\frac{0,455}{1,156} = 0,393$	2,9 : 1 : 0,29
»	»	»	»	16,05	0,286	4,00	0,100	12,17	0,196	$\frac{0.594}{1,077} = 0,551$	$\frac{0.582}{1,083} = 0,537$	2,7 : 1 : 0,49
2,00	0,028	2,22	0,014	12,56	0,224	4,60	0,115	5,58	0,090	$\frac{0,485}{1,178} = 0,412$	$\frac{0,429}{1,206} = 0,355$	2,9 : 1 : 0,23
»	»	»	»	16,24	0,29	2,34	0,058	Na^2O 5,97 K^2O 1,55	0,096 0,016	$\frac{0.474}{1,141} = 0,410$	$\frac{0.460}{1,147} = 0,40$	3,1 : 1 : 0,31
0,54	0,007	0,56	0,003	12,90	0,236	4,30	0,106	Na^2O 9,25 K^2O 0,82	0,149 0,008	$\frac{0.532}{1,107} = 0,486$	$\frac{0\ 499}{0,122} = 0,444$	2,9 : 1 : 0,42
»	»	»	»	17,55	0,313	3,09	0,077	10,74	0,173	$\frac{0,571}{1,095} = 0,526$	$\frac{0.563}{1,102} = 0,51$	2,7 : 1 : 0,43
»	»	»	»	20,55	0,361	5,40	0,135	Na^2O 5,14 K^2O 0,92	0,083 0,010	$\frac{0\ 604}{1,086} = 0,558$	$\frac{0,589}{1,094} = 0,538$	2,1 : 1 : 0,18
»	»	»	»	17,85	0,319	1,80	0,041	Na^2O 7,90 K^2O 2,10	0,127 0,002	$\frac{0,052}{1,010} = 0,475$	$\frac{0.509}{1,100} = 0,46$	2,8 : 1 : 0,35

A, E sont les métaux alcalins et terreux, et x, y, z sont des coefficients déterminés par la nature et les propriétés du verre.

Le verre normal, dans ce mode de représentation, sera :

$$x\text{AO} + y\text{EO} + 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right)\text{SiO}^2$$

$y = 1$, x varie de 0,6 à 1 pour le verre à glaces, de 0,8 à 1,5 pour la gobeletterie et de 1,5 à 2 pour le verre de Bohême.

Pour les verres à bouteilles ordinaires, cette formule ne peut trouver d'emploi dans beaucoup de cas, car la teneur élevée en alumine, remplaçant une partie des oxydes terreux, ramène le silicate vers un bisilicate. C'est, du moins, la conclusion à laquelle est amené Tscheuschner à la suite de l'examen d'un certain nombre de verres à bouteilles dont la teneur en chaux s'élève à environ 20 °/₀. De très bons verres à bouteilles lui ont donné les rapports moléculaires : alcalis de 0,1 à 0,2, chaux 1 et silice 2,2 à 2,4. Ceci n'est pas juste, à mon avis, comme déduction d'une formule schématique relative à la composition de verres qui ne correspondent plus à la fabrication actuelle. Les verres cités par Tscheuschner s'écartent par trop des verres que nous fabriquons maintenant en grande quantité dans les fours à bassins. Zulkowski donne comme formule type d'un bon verre à bouteilles :

$$6\,(\text{SiO}^2, \text{Al}^2\text{O}^3, \text{Fe}^2\text{O}^3)\ \text{CaO}\ (\text{K}^2\text{O}, \text{Na}^2\text{O})$$

Il laisse les oxydes de fer et d'aluminium en évidence à côté de la silice.

Pendant la fusion du verre, les métaux se trouvent dans une atmosphère qui n'est pas oxydante par suite de la formation d'oxyde de carbone et de gaz sulfureux provenant de la réaction du charbon sur le sulfate de sodium.

$$\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{C} = \text{Na}^2\text{SO}^3 + \text{CO}\ ;\quad \text{Na}^2\text{SO}^3 + \text{SiO}^2 = \text{Na}^2\text{SiO}^3 + \text{SO}^2$$

Il est invraisemblable que le manganèse soit à l'état de sesquioxydé Mn^2O^3, le bioxyde doit se transformer pendant la chauffe en Mn^3O^4, réduit à son tour en protoxyde MnO par le gaz sulfureux et l'oxyde de carbone. Le verre est fait, dans la plupart des cas, avec du sulfate de sodium ; en outre, pendant toute la durée de la fusion, il y a des actions réductrices provenant de la flamme elle-même, de sorte qu'il y a bien des raisons pour admettre la présence des métaux, comme le manganèse, à l'état d'oxyde MnO. L'auteur a eu, du reste, l'occasion de faire et de recueillir des observations lui permettant de considérer les oxydes de manganèse et de fer comme se trouvant à l'état minimum d'oxydation dans les verres examinés.

Nous allons donner maintenant une série d'analyses de Zulkowski qui nous permettront de nous rendre compte des rapports des bases aux acides dans les échantillons choisis. Le tableau des pages 314 et 315 renferme l'origine et la couleur du verre, la teneur centésimale en composants du verre, puis la valeur du rapport des bases aux acides exprimé d'abord en comptant l'oxyde de fer à l'état de protoxyde avec les bases, ensuite en comptant le même oxyde à l'état de sesquioxyde avec les acides. Une dernière colonne donne la valeur des rapports de la silice et de l'alumine à 1 de chaux et des alcalis à la même quantité de chaux. A côté de la composition centésimale se trouve exprimée la valeur en molécules. Il est facile de se rendre compte de la composition du tableau avec un exemple.

Le verre n° 8 a comme composition chimique

Silice	58,90
Alumine	9,33
Oxyde ferreux	1,33
» de manganèse	8,31
Chaux	14,57
Potasse et soude	7,41

Exprimé moléculairement ce verre devient :

$$0{,}981\ \text{SiO}^2\quad 0{,}009\ \text{Al}^2\text{O}^3\quad 0{,}018\ \text{FeO}\quad 0{,}117\ \text{MnO}\quad 0{,}26\ \text{CaO}\quad 0{,}11\ (\text{K}^2\text{O}, \text{Na}^2\text{O})$$

En comptant le fer et le manganèse avec les bases et l'alumine avec les bases, on trouve comme rapport moléculaire $\frac{0{,}506}{1{,}071} = 0{,}472$.

On peut se demander quelles conclusions nous pouvons tirer des compositions de ces verres industriels utilisés pour la fabrication des bouteilles ? Le degré de saturation (ou mieux le rapport des bases aux anhydrides) est 0,333 en moyenne ; la plupart des nombres trouvés s'approchent de cette valeur. En conséquence, les verres qui ont leur degré de saturation compris entre 0,333 et 0,5, et même ceux qui ne dépassent pas sensiblement cette dernière valeur, sont constitués par un mélange de polysilicates.

L'auteur constate que ces verres peuvent donc présenter des écarts sensibles dans leur composition et leur constitution. Il propose d'appliquer à ce mélange la formule générale du type :

$$Si^nO^{2n-1} \begin{matrix} \diagup OR \;\; RO \diagdown \\ \diagdown \;\; OMO \;\; \diagup \end{matrix} Si^nO^{2n-1}$$

déjà donnée plus haut, formule dans laquelle M représente un métal divalent et R un métal movalent.

L'électroverre (1).

Le mélange, qui contient les matières premières du verre, est pulvérisé, puis introduit dans un four électrique. Le dispositif employé permet une production continue. Le mélange est amené par portions au moyen d'un transporteur et versé dans le four ; au bout d'un intervalle de temps assez court (20 minutes environ), la masse est fondue et affinée, on la coule alors dans des bassins. Ces récipients sont divisés en plusieurs compartiments, tout comme dans les fours à bassins, et disposés pour le travail du verre Deux dispositifs ont été adoptés : les compartiments sont placés côte à côte ou disposés l'un au-dessus de l'autre. Cette dernière disposition paraît la plus avantageuse quand il s'agit de verres soignés, car l'affinage se produit plus tranquillement. Pour la fabrication des bouteilles, on peut, une demi-heure après l'introduction de la masse dans le four, travailler le verre, soit par soufflage, soit par pressage. Le verre obtenu est clair et tout à fait semblable au verre employé ordinairement pour fabriquer les bouteilles.

Avec le four électrique de Becker, une tension de 50 volts suffit. On a employé le courant alternatif, mais les essais faits avec le courant continu ont donné également de bons résultats. Avec une aussi faible tension, on est délivré des craintes concernant les décharges accidentelles.

Le nouveau procédé possède un grand avantage en ce qui concerne la production du verre ; le four peut être mis en route en peu de temps et arrêté facilement. La consommation de charbon pour la machine à vapeur doit être moins élevée que la dépense occasionnée par l'emploi des fours à pots. Si l'on réfléchit que l'énergie électrique peut être obtenue avec des forces hydrauliques, les frais de production du verre se trouvent encore amoindris.

Ces essais ont été faits par une Société établie à Cologne et les résultats obtenus donnent à penser que le procédé, après quelques perfectionnements, pourra passer dans la pratique.

Composition de verres opale et albâtre pouvant être doublés de verres transparents incolores ou colorés (2)

	Verre opale	Verre de doublage
Sable	100	100
Carbonate de potassium	45	40
» de sodium ahydre	3	5
Cendre d'os	26	—
Carbonate de calcium	3	1,5
Azotate de potassium	1,5	1,5
Minium	1,5	1,5
Arsenic (anhydride arsénieux)	1,5	0,5
Bioxyde de manganèse	0,150	0,100
Régule d'antimoine	—	0,075

Pour obtenir des verres colorés, on ajoutera aux verres incolores les compositions suivantes :

	Oxyde de cuivre noir	Oxyde de nickel	Smalt	Oxyde de nickel vert
Bleu turquoise	1	—	1	—
» bleuet	0,8	0,025	0,4	—
» violette	0,8	—	0,4	0,035
» pigeon	0,6	0,3	—	—
» florentin	0,4	0,3	0,3	—
» vénitien	—	0,4	0,4	0,2

(1) *Sprechsaal*, 1900. n° 35, 1171.
(2) *Sprechsaal*, 1901, n° 1, 3.

	Oxyde de cuivre noir	Oxyde de fer jaune	Acide chromique	Carbonate de cuivre	Chromate de baryum	Chromate de cuivre
Vert mousse	—	—	1,5	—	—	—
» feuille	—	—	0,5	0,8	—	—
» végétal	—	0,5	—	—	0,8	—
» chine	3	rouge 1	—	—	—	—
» de mai	20	0,4	—	—	0,6	—
» japon	2	1	—	—	—	—
» virginal	—	0,5	—	2	0,1	—
» florentin	Verdet	—	—	1,2	—	2,4
» vénitien	4	—	Bioxyde de manganèse	—	—	—
» antique	—	2,2	3,3	—	0,5	Chromate de fer
» oriental	borate de cuivre 2,2					3,3

	Soufre	Sulfure d'antimoine	Verre d'antimoine	Sulfure de cadmium
Jaune topaze	1,5	2,5	—	—
» orient	1,5	2	1	—
» anna	—	oxyde	—	—
» antique	Sulfate de zinc	0,5	—	—
» coing	1	acide	—	3
» fruit	—	antimonique	—	—
» florentin	—	1	antimoniate	oxyde
» vénitien	—	—	de potassium	2,5
» chine	—	3	—	—
» japon	—	—	—	—

	Oxyde d'urane	Oxyde de fer	Bioxyde de manganèse	Acide titanique	Azotate de plomb
Jaune topage	—	—	—	—	—
» orient	—	—	—	—	—
» anna	1	—	—	—	—
» antique	—	2	3,5	—	—
» coing	—	—	—	—	—
» fruit	—	—	—	3	1
» florentin			—	2	—
» vénitien	0,5	hydraté	—	—	—
» chine	—	1,5 jaune	—	—	—
» japon	—	1,5	—	—	—

SUR L'EMPLOI DU PERMANGANATE DE POTASSE EN TEINTURE

Par **M. G. Saget.**

Le permanganate de potasse peut être utilisé en teinture pour obtenir des nuances bistre clair. Son action oxydante est mise à profit pour détruire un fond donné avec production de peroxyde de manganèse dans l intérieur de la fibre.

Les fonds obtenus avec une matière tannante et un sel métallique se laissent particulièrement détruire avec facilité, et l'obtention du bistre est chose aisée.

Les tannins unissant généralement bien sur tissus de coton, la nuance finale est très régulière. Celle-ci est en rapport avec la quantité de tannin employé, et un excès de permanganate n'est pas à craindre.

La réduction du permanganate se fait à froid, très rapidement. Il faut éviter toute élévation de température, car à chaud et même à tiède la cellulose réduit le permanganate, la nuance n'est plus uniforme, et varie alors avec la température.

Les gris au châtaignier et fer sont particulièrement commodes pour l'obtention de nuances beiges. Si, par exemple, on plaque en extrait de châtaignier, puis en pyrolignite de fer, et qu'après un repos suffisant, on lave et passe en solution étendue et froide de permanganate de potasse, au bout d'un quart d'heure la nuance grise a complètement disparu, pour faire place à un beige qui sera d'autant plus foncé que le gris lui-même aura été plus intense.

Les extraits de bois jaune, le cachou, etc., peuvent remplacer l'extrait de châtaignier ; les nuances obtenues sont à peu près les mêmes.

D'autres fixateurs métalliques des tannins peuvent remplacer le fer. Avec l'antimoine on obtient un beige moins rougeâtre qu'avec le fer. Avec ce dernier il se forme de l'oxyde ferrique qui ajoute sa teinte à celle du peroxyde de manganèse formé.

Les tannates de plomb, de cuivre, de chrome, d'alumine, de manganèse, etc., donnent les mêmes résultats.

Les sels de manganèse et de plomb donnent des nuances plus foncées que ceux des autres métaux. Cela tient à ce qu'il se forme des peroxydes de manganèse et de plomb, dont les teintes foncées s'ajoutent à celle de l'oxyde manganique provenant de la réduction du permanganate.

Les oxydes incolores ou peu colorés, comme ceux d'antimoine, d'alumine, de chrome, donnent les beiges les plus clairs. Ceci dit, évidemment, en employant les mêmes quantités de tannin et de permanganate, et des quantités équivalentes des sels métalliques.

Les sels métalliques donnant les meilleurs résultats sont ceux qui fixent le mieux les tannins, et parmi ceux-ci les acétates.

Les nuances mastic, obtenues par oxydation des tannins par les bichromates seuls, ou additionnés de sels de cuivre, réduisent aussi le permanganate ; on obtient ainsi des havanes clairs à reflets jaunâtres.

Le plombite de chaux fixé sur la fibre, réduit aussi le permanganate de potasse : on obtient un marron à reflet rougeâtre formé d'un mélange de peroxydes de plomb et de manganèse.

Les beiges ainsi formés ont une grande résistance aux hypochlorites Immergée dans de l'eau de javelle la nuance ne bouge pas. Le savon bouillant dégrade et ternit la nuance.

Le soleil a une action très rapide sur ces beiges : au bout de deux heures au soleil d'été, la nuance a pâli considérablement ; un chlorage la fait revenir. Par cette réduction au soleil, il ne s'est pas formé d'oxycellulose. On peut néanmoins donner plus de solidité à la lumière au beige obtenu comme il est décrit ci-dessus.

Un traitement en sel de soude à 60° pendant une demi-heure ne change pas la nuance qui résiste alors assez bien au soleil Au bouillon, le sel de soude dégrade un peu la nuance sans lui donner plus de solidité qu'à 60° Il en est de même d'un traitement à froid en hypochlorite de chaux à 1/2° Baumé, suivi d'un rinçage énergique.

Le nitrate ferrique communique aussi plus de solidité à la lumière au beige au manganèse : la nuance devient alors un peu plus jaune. Ce dernier traitement rend aussi la couleur un peu plus résistante au savon. Un vaporisage avec ou sans pression dégrade fortement la nuance qu'un chlorage ne fait plus revenir.

Les acides, même faibles, font disparaître en peu de temps la couleur : plongé dans de l'acide citrique à 1 $^0/_0$ un échantillon teint en beige devient blanc au bout d'une demi-heure.

Le bisulfite de soude dissout instantanément le bistre en laissant le tissu complètement blanc. Il en est de même des réducteurs minéraux et organiques.

Faites sur tissus huilés, ces nuances beiges sont beaucoup plus solides, surtout si on a soin de savonner à 60° après les lavages qui suivent les passages en permanganate de potasse.

Leur résistance à la lumière est bonne, et le vaporisage, qui n'a que peu d'influence sur la teinte, leur donne un peu plus de solidité aux acides.

Les tissus peuvent être préparés en huile pour rouge, ou l'on peut ajouter l'huile à la matière tannante, rendue alcaline par addition d'ammoniaque. Dans ce cas, il faut sécher les pièces avant les passages en bains métalliques.

Sur huilé, le bistre est plus gris que sur tissu ordinaire, et sa teinte se rapproche du loutre.

Le savonnage dégrade encore un peu la nuance, mais une fois savonnée et vaporisée sans pression, la résistance peut être considérée comme suffisante.

L'alumine augmente la résistance aux acides faibles du beige au tannate de fer oxydé par le permanganate de potasse. C'est ainsi qu'une nuance beige au manganèse, plaquée en acétate d'alumine, puis séchée et vaporisée sans pression, ne change presque pas dans une solution d'acide citrique à 1 %. Sa résistance au savon est assez bonne, mais l'action du soleil la dégrade rapidement.

Le séchage sur sel d'alumine jaunit le ton du beige, et le vaporisage suivant l'éclaircit.

Au contraire, un beige fait en fixant le tannin par un sel d'alumine, puis, après oxydation en permanganate, plaqué en acétate de fer, séché et vaporisé sans pression, ne résiste ni au savon, ni aux hypochlorites, ni aux acides faibles, ni à la lumière. Il en est de même si, à la place du sel d'alumine pour fixer le tannin, on emploie un sel d'antimoine.

L'huile pour rouge n'augmente pas la solidité des nuances ainsi obtenues.

Le bioxyde de manganèse fixé sur le tissu, comme nous venons de l'indiquer, peut servir de mordant à diverses matières colorantes, en même temps que d'oxydant pour certaines amines aromatiques.

SÉPARATION DES ACIDES SUPÉRIEURS DE L'HUILE D'ARACHIDES

Par **M. G. Perrin**

Le *Moniteur Scientifique* (1) a publié la critique d'un nouveau procédé proposé par F. Jean pour la séparation de ce que l'on est convenu d'appeler *acide arachidique*, qui paraît constitué par un mélange d'acides à point de fusion élevé et qui est caractéristique de l'huile d'arachides.

Sans prendre parti pour aucun des auteurs en ce qui concerne la valeur de la méthode proposée pour remplacer celle de Renard, il est permis de constater que cette dernière, qui a rendu et rend encore de très grands services, présente un inconvénient très sérieux, qui réside dans la filtration et le lavage des savons de plomb au moyen de l'éther.

Ceux ci forment, en effet, une masse emplastique, dont l'évaporation rapide du dissolvant rend le lavage très long et très délicat.

Je n'ai pas non plus vérifié si oui ou non l'arachidate de potassium est insoluble dans l'alcool en présence d'un excès d'alcali, mais, sachant que les sels acides des acides gras solides et en particulier le sel acide de l'acide arachidique sont moins solubles dans l'alcool que les sels neutres, j'ai pensé que cette propriété permettrait la préparation facile de ce corps caractéristique.

Voici la façon dont on effectue l'opération, pour laquelle on peut employer une plus grande quantité de matière que dans le procédé Renard.

L'huile est saponifiée et les acides gras séparés de la manière habituelle, puis on dissout ces derniers dans de l'alcool à 90° ; on en fait, avec de l'alcool à 90°, un volume connu que l'on divise en deux parties égales dont l'une est saturée exactement à chaud par de la potasse en présence de phtaléine. En ajoutant à cette portion neutralisée l'autre moitié de la dissolution et laissant refroidir vers 40°, le savon se précipite à l'état cristallin. Après quelque temps de repos, on jette sur un filtre en papier durci que l'on relie à la trompe. On redissout à chaud le précipité dans l'alcool à 90 et on filtre de nouveau à la trompe après quelque temps de repos à froid ; on essore le sel acide dans le filtre entre des doubles de papier. On met ensuite en suspension dans l'eau, on décompose par HCl et on lave à l'eau distillée, puis à l'alcool à 70 % à plusieurs reprises pour dissoudre les acides palmitique et stéarique. Finalement on obtient un acide fondant vers 72°.

Le grand avantage de la méthode consiste en ce que le précipité de savon acide, étant cristallin, filtre et se lave très bien et en ce que sa solubilité dans l'alcool est bien moindre que celle du sel neutre ou que celle des acides à point de fusion moins élevé.

Cette méthode me paraît d'ailleurs susceptible d'être généralisée pour la séparation de différents acides solides en employant de l'alcool de concentrations différentes.

(1) *Moniteur Scientifique*, avril 1899, p. 264.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur l'analyse des résidus de pyrites

Par **M. A. Minozzi**

(*La Chimica Industriale*, vol. II, p. 248)

A l'heure actuelle, l'industrie de l'acide sulfurique utilise presque exclusivement le soufre des pyrites, minerais essentiellement composés de bisulfure de fer. La pyrite pure renferme 53,3 °/₀ de soufre et 46,7 °/₀ de fer, mais le produit naturel n'est jamais pur. Il renferme toujours de la gangue, du cuivre, du zinc, du plomb, de l'arsenic, du sélénium, de l'antimoine, du peroxyde et du protoxyde de fer, et quelquefois du manganèse, du titane, etc. Enfin, le phosphore s'y rencontre très souvent. L'opération du grillage, en vue de la production de l'anhydride sulfureux, laisse un résidu (le Purpurerz ou les Kiesabbrände des Allemands, le purple ore des anglais), dans lequel le fer est presque entièrement sous forme de sesquioxyde.

Si la pyrite contient des quantités quelque peu importantes de zinc ou de cuivre, le résidu est utilisé à l'extraction de ces métaux ; s'il n'en est pas ainsi, il constitue pour le fabricant d'acide sulfurique, en Italie surtout, par suite des grands frais de transport, un produit bien encombrant. L'idée d'utiliser ces résidus n'est certainement pas neuve. Le fer métallique y entre pour 56-65 °/₀, et comme ils ne renferment généralement qu'une faible quantité de phosphore (moins de 10 grammes par 100 kilogrammes), ces résidus constituent un excellent minerai de fer, à même de produire une fonte de bonne qualité.

J'ai eu l'occasion d'analyser, dans ces derniers temps, différents échantillons de résidus de pyrites, au point de vue de leur emploi comme minerais de fer. Un seul échantillon contenait du cuivre (0,92 °/₀), un autre du titane (0,85 °/₀), et tous renfermaient de la silice (6,32-8,47 °/₀), du soufre (0,85-2,16 °/₀), du plomb (0,16-0,37 °/₀) et du phosphore (0,005-0,021 °/₀). La teneur en fer oscillait entre 57,12 et 60,81 °/₀. A l'exception d'un seul, qui n'en contenait que des traces, tous les échantillons examinés étaient exempts d'arsenic. Le dosage des métaux alcalino-terreux n'avait pas été fait.

Tous les analystes savent combien il est difficile de dissoudre les résidus de pyrites. Lunge recommande, pour doser le soufre par son procédé, de porphyriser la matière dans un mortier d'agate. Borntraeger [1] ayant constaté que l'eau régale ne dissout pas aisément l'oxyde ferrique calciné, mais que ce corps est facilement dissous par l'acide chlorhydrique contenant du chlore, du brome ou de l'iode libres, de l'eau oxygénée ou en présence d'hydrogène naissant, conseille d'ajouter à l'acide chlorhydrique du peroxyde de manganèse exempt de fer. Dans ces conditions, le chlore qui prend naissance dissout rapidement l'oxyde ferrique. J'avais essayé de dissoudre les résidus de pyrites dans l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, mais même après 24 heures d'action, je n'avais pu obtenir une dissolution complète. Dès lors, pour faire les dosages dont il a été question plus haut, on est forcé d'abandonner les procédés par voie humide ordinaires, et je crois faire œuvre utile, en décrivant les méthodes qu'il faut employer, pour obtenir des résultats exacts, aussi rapidement que possible.

Soufre. — Pour doser le soufre, je suis une modification de la méthode par fusion préconisée par J. Deutecom [2] et appliquée par l'auteur aux pyrites. J'avais en effet constaté que cette méthode est meilleure et plus rapide que la fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium. On pèse exactement, dans un creuset de platine, 2 grammes de résidus de pyrites que l'on mélange intimement avec 5 grammes d'un mélange composé de 2 parties de carbonate de sodium anhydre et de 1 partie de chlorate de potassium, et on recouvre toute la masse de 2 grammes du même mélange. Bien que le gaz d'éclairage de bonne qualité soit presque exempt d'hydrogène sulfuré, je ne chauffe pas le creuset sur un triangle, mais j'emploie une plaque d'amiante portant une ouverture circulaire en son milieu, ouverture qui est destinée à recevoir le creuset muni de son couvercle. De cette manière, les produits de combustion de la source de chaleur n'arrivent pas en contact avec la masse en fusion et ne faussent pas les résultats. On commence par chauffer légèrement, jusqu'à ce que la couche du mélange pur soit en fusion, ce qui nécessite environ une demi-heure. On augmente graduellement la chaleur, et, au bout de dix minutes, on donne un fort coup de feu : la masse, de pâteuse, devient solide, redevient semi-fluide et passe de nouveau à l'état pâteux. Il faut avoir soin d'arriver à ce point, pour être certain de la décomposition complète du perchlorate. Après refroidissement, le creuset et son contenu, de même que le couvercle, sont jetés dans un gobelet contenant environ 300 centimètres cubes d'eau chaude, et on les y laisse digérer à chaud, jusqu'à ce que toute la masse fondue soit désagrégée. On décante le liquide clair à travers un petit filtre, et on le reçoit dans un faux matras d'Erlenmeyer (ballon piriforme à fond plat) d'environ 1 litre de capacité. On lave le résidu par décantation, 5 ou 6 fois, avec une solution à 2 °/₀ de carbonate de sodium sec, en en employant 50 centimètres cubes pour chaque lavage, et finalement on chauffe à ébullition. Les dernières eaux de lavage ne doivent plus donner la réaction de l'acide sulfurique et ne doivent renfermer que des traces d'acide chlorhydrique. Les eaux de lavage réunies à la liqueur principale forment environ 600 centimètres cubes. On y verse 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 °/₀, on chauffe à ébullition pour éliminer com-

(1) *Zeitschr. anal. chem.*, 38, 774.
(2) *Ibidem*, 19, 313.

plètement l'anhydride carbonique, et on précipite l'acide sulfurique par 10 centimètres cubes de chlorure de baryum à 10 %, en observant les précautions usuelles (1).

Silice, plomb, titane, cuivre et fer — Dans un creuset de platine de 30 centimètres cubes environ, on introduit 5 grammes de résidus de pyrites, et, chauffant très légèrement, on y ajoute, par petites portions, environ 25 grammes de bisulfate de potassium. On élève peu à peu la température et on finit par chauffer fortement, jusqu'à ce que la masse fondue soit bien homogène. Après avoir laissé refroidir, on traite par 500 centimètres cubes d'acide sulfurique à 2 % et on filtre, en recevant le filtrat dans un ballon jaugé de 1 litre. On lave le résidu à l'eau bouillante, légèrement acidifiée par l'acide sulfurique, on le dessèche, l'incinère et le pèse. On l'arrose alors de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 % et de 20 % d'acide fluorhydrique, et on évapore avec précaution. Les dernières traces d'acide sulfurique sont neutralisées par l'addition d'une petite quantité de carbonate d'ammonium, après quoi on calcine fortement, jusqu'à constance de poids. La différence entre les deux pesées représente la quantité de silice contenue dans la prise d'essai.

Le résidu, contenant encore un peu d'oxyde ferrique, est refondu avec du bisulfate de potassium, dissous dans l'acide sulfurique et réuni à la liqueur principale que l'on porte alors à 1 litre. La partie insoluble consiste principalement en sulfate de plomb ; on la traite, à plusieurs reprises, par une solution concentrée et bouillante d'acétate ou de tartrate d'ammonium, on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré et on le dose sous forme de sulfate après l'avoir redissous dans l'acide nitrique.

Quant à la liqueur principale, on en prélève 100 centimètres cubes pour le dosage du fer, et le restant, servant au dosage des autres éléments, est réduit à 300 centimètres cubes environ.

Pour doser le titane dans les minerais de fer, Brakes (2) réduit la solution chlorhydrique du minerai par une solution d'acide sulfureux; Baskerville (3) traite la solution chlorhydrique par un courant d'anhydride gazeux, mais je préfère une solution de bisulfite de sodium, préparée au moyen d'une solution à 50 % de carbonate de sodium cristallisé. J'obtiens de cette manière une liqueur contenant 21 % d'anhydride sulfureux disponible. On transvase la portion concentrée de la liqueur principale dans un faux matras d'Erlenmeyer d'environ 600 centimètres cubes, on la neutralise par l'ammoniaque, l'acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, et traite par le bisulfite de sodium : les acides titanique et phosphorique sont précipités sous forme de flocons légèrement colorés. On les recueille sur un filtre, on les lave à l'eau bouillante, et on les fond avec environ 2 grammes d'un mélange composé de 2 parties de carbonate de sodium et de 1 partie de nitrate de potassium. La masse fondue est reprise par 200 centimètres cubes d'eau bouillante, le phosphate de sodium formé se dissout, tandis que le résidu de titanate de sodium et d'oxyde ferrique est recueilli sur un filtre. On le fond avec du bisulfate de potassium, et on répète le traitement au bisulfite de sodium : on obtient de cette manière, l'acide titanique parfaitement blanc et pur que l'on pèse, après l'avoir calciné Quant à l'acide phosphorique, resté en solution, on le précipite sous forme de phospho-molybdate d'ammonium et on le détermine à l'état de pyrophosphate de magnésium.

La liqueur, débarrassée ainsi de titane et de phosphore, est additionnée d'une petite quantité de bisulfite de sodium, acidifiée par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 % et soumise, à chaud, à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré.

Le précipité de sulfures, après lavage à l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, est calciné dans une petite capsule en porcelaine, et le résidu est dissous dans l'acide nitrique. La solution obtenue est rendue ammoniacale, additionnée d'une petite quantité de carbonate d'ammonium, et chauffée au bain-marie, pendant quelques heures.

On filtre et on dose dans le filtrat le cuivre, soit par voie électrolytique, soit par voie gravimétrique, en le précipitant et le pesant sous forme de sulfure cuivreux.

Dans 100 centimètres cubes de liqueur sulfurique principale, on dose le fer par le permanganate, soit directement, soit après séparation à l'état de carbonate basique, lorsque les résidus de pyrites contiennent du manganèse, du zinc et les autres métaux.

Séparation et dosage de petites quantités de cobalt en présence de nickel

Par **M. Thomas Moore**

(*Chemical News*, LXXXII, p. 73)

Le nickel métallique du commerce contient invariablement du cobalt ; la proportion de ce dernier élément n'est d'ailleurs jamais considérable. Il y a encore quelques années, on avait coutume, dans l'essai des nickels du commerce, de doser le cobalt avec le nickel, et de le compter comme tel. La méthode électrolytique rend ce dosage facile, et, en outre, on s'accordait à reconnaître que le cobalt donne des alliages analogues à ceux de nickel et peut le remplacer sans inconvénient. Cette pratique n'était d'ailleurs basée sur aucun raisonnement sérieux.

---

(1) *Note du traducteur.* — Cette méthode, très ancienne déjà, ne se distingue pas précisément par sa simplicité D'autre part, il est quelque peu risqué de précipiter l'acide sulfurique dans 600 centimètres cubes de solution, le sulfate de baryum n'étant pas aussi insoluble que se l'imagine l'auteur. La seule méthode vraiment industrielle, exacte et rapide, est la méthode de Watson (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1888, p. 305), modifiée par Lunge, moins connue qu'elle ne mérite. On en trouvera la description dans : *Zeitschr. angew. Chem.*, 1892, p. 447 ; Lunge, *Taschenbuch für die Sodafabrication*, 2e édition, 1892, p. 116 ; Lunge, *Handbuch der Soda Industrie*, 2e édit. 1893, vol. I, p. 814 ; Lunge-Böckmann, *Chemische Technische Untersuchungs Methoden*, 4e édit. 1899, p. 261.

(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 18, 1097. — (3) *Moniteur scientifique*, octobre 1900, p. 697.

Aujourd'hui, sans d'ailleurs plus de raison valable, on considère le cobalt comme impureté, et il est temps d'adopter une méthode simple et exacte permettant de doser cet élément dans le nickel du commerce.

La plupart des méthodes de séparation des deux métaux qui donnent de bons résultats lorsque les proportions respectives de nickel et de cobalt ne sont pas trop différentes, n'ont par contre aucune valeur lorsqu'il s'agit de doser de petites quantités de cobalt en présence de grandes quantités de nickel. Dans ce cas, la précipitation du cobalt est incomplète, ou, si elle est complète, le précipité renferme également du nickel.

La méthode que j'ai élaborée a pour but d'éviter à la fois ces deux écueils.

Les méthodes volumétriques de dosage du cobalt, basées sur le titrage de ses oxydes supérieurs, ne paraît pas avoir eu jusqu'ici beaucoup de partisans, probablement à cause de la composition soi-disant variable des peroxydes obtenus dans ces conditions. Bailey, par exemple, a conclu de ses essais, que les solutions de cobalt précipitées par un hypochlorite donnent un oxyde répondant à la formule Co^3O^5.

Carnot, par contre, maintient la formule $Co^{10}O^{15}$, tandis qu'un grand nombre de manuels continuent à perpétuer la formule Co^2O^3, qui est plus simple, mais certainement fausse.

Il est certain que la composition de l'oxyde supérieur de cobalt dépend de son mode de préparation ; mais comme cette préparation est elle-même fort mal fixée, il n'est pas surprenant que la formule soit aussi mal définie.

Lorsqu'on a affaire à une solution renfermant à la fois du nickel et du cobalt, la précipitation par le brome ou le chlore et un alcali ne peut fournir aucun résultat intéressant, puisque le sesquioxyde de nickel se précipite en même temps. Mais, si l'on substitue à l'alcali une émulsion d'oxyde de zinc, le cobalt se précipite presque immédiatement tandis que le nickel ne précipite que partiellement, au bout d'un temps beaucoup plus long, et si l'on fait bouillir la liqueur.

Ce que je viens de dire suppose que l'on a employé le brome. L'iode agit d'une façon analogue, mais plus lentement et d'une façon incomplète. Enfin le chlore précipite à la fois les deux sesquioxydes.

Lorsque la solution est neutre et ne contient pas de sels de zinc, la décomposition a lieu à la température ordinaire.

En présence de beaucoup de zinc, il est nécessaire de chauffer ou même de faire bouillir la solution pour obtenir une séparation complète.

Ayant ainsi obtenu un précipité qui contient l'excès d'oxyde de zinc, on met à profit l'action différente du peroxyde d'hydrogène sur les deux sesquioxydes ; ce réactif réduit immédiatement le sesquioxyde de nickel à l'état de protoxyde vert, tandis que le composé de cobalt, quelle que soit sa formule, est transformé en sesquioxyde réel Co^2O^3.

En pratique, on opère de la façon suivante :

La solution renfermant les chlorures des deux métaux doit être aussi peu acide que possible. Si elle renferme un peu de fer, on précipite ce dernier par un léger excès d'oxyde de zinc et on filtre le précipité. La liqueur claire est alors étendue à 300-400 centimètres cubes, on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique et l'on porte à une température voisine de l'ébullition. On ajoute alors une quantité suffisante d'eau de brome et un léger excès d'oxyde de zinc.

Un grand excès d'oxyde de zinc ne fausse pas les résultats de l'analyse, mais il gêne considérablement la filtration.

La solution est maintenue à l'ébullition pendant cinq minutes, de manière à chasser la majeure partie du brome ; on filtre et on lave le précipité à l'eau bouillante. On chasse le précipité dans un verre, et la petite quantité qui peut adhérer encore au filtre est dissoute au moyen d'acide chlorhydrique très dilué et renfermant une très faible quantité d'acide sulfureux. Le petit volume de liquide que l'on obtient ainsi (5 centimètres cubes au maximum) est reçu à part dans une capsule, évaporé à sec ; le résidu est redissous dans quelques gouttes d'eau, et le liquide ainsi obtenu est ajouté au précipité principal.

On fait bouillir ce précipité pour le désagréger et on laisse refroidir. Lorsque le mélange est tout à fait froid, on y verse 5 à 10 centimètres cubes d'eau oxygénée fortement alcalinisée par la soude caustique. Le mélange est bien agité, puis soumis à une ébullition de deux ou trois minutes pour détruire l'excès d'eau oxygénée.

On laisse refroidir, et l'on met en digestion pendant cinq minutes, dans un flacon bouché, avec de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. L'iode mis en liberté est titré au moyen d'une solution très diluée d'hyposulfite de soude.

On a :

$$I \times 0,46511 = Co.$$

Les résultats ci-dessous ont été obtenus en dosant des quantités variables de cobalt en présence d'une quantité fixe de 2 grammes de nickel absolument exempt de cobalt :

Cobalt employé	Cobalt trouvé	Cobalt employé	Cobalt trouvé
0,0001 gramme	0,00012 gramme	0,0010 gramme	0,00104 gramme
0,0004 »	0,00041 »	0,0020 »	0,00201 »
0,0008 »	0,00078 »	0,0050 »	0,00500 »

Dosage du cobalt dans les minerais néo-calédoniens

Par **M. Thomas Moore**

(*Chemical News*, LXXXII, p. 65)

Les minerais de cobalt néo-calédoniens consistent principalement en oxydes hydratés de manganèse, de fer, d'aluminium, de cobalt et de nickel. Les autres constituants (chaux, magnésie, oxyde de zinc) sont en proportions relativement faibles Occasionnellement ces minerais renferment également du baryum et du cuivre. Quant à la teneur en cobalt elle varie de 0 à 8 %. La teneur moyenne peut être prise égale à 5 %, la proportion de nickel variant de un tiers à la moitié de celle du cobalt.

Le minerai est vendu uniquement selon sa teneur en cobalt compté comme protoxyde. On ne tient pas compte des autres métaux, du moins dans les contrats d'achat.

Les principales difficultés que présente l'essai de ces minerais sont la séparation complète du cobalt d'avec l'oxyde de fer et l'alumine, et le dosage du cobalt séparé.

La séparation du fer et de l'alumine s'effectue généralement, en Angleterre, par la méthode à l'acétate basique. Cette méthode exige au moins deux précipitations consécutives. En Allemagne, on semble préférer la méthode au carbonate de baryte Quant au dosage du cobalt, on l'effectue soit par précipitation électrolytique, soit par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique.

Dans le procédé que je vais décrire, j'ai cherché à accélérer et à simplifier autant que possible l'opération, en même temps qu'à obtenir des résultats très précis.

Deux grammes et demi de minerai pulvérisé et sec sont dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. On évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute de l'eau pour dissoudre toutes les matières solubles; le résidu ne renferme alors que de la silice et de la chromite. On ajoute 100 centimètres cubes d'une solution concentrée de chlorure d'ammonium et l'on étend à 400 centimètres cubes. On verse alors goutte à goutte, tout en agitant avec soin, une solution faible d'ammoniaque (1 partie d'ammoniaque concentrée pour 15 parties d'eau) jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte rouge foncé qu'indique la formation de composés de fer basiques La solution doit être limpide et absolument exempte d'oxyde de fer, que l'on peut distinguer d'ailleurs très aisément du résidu de silice. A partir de ce moment, la neutralisation est achevée avec le plus grand soin, en ajoutant goutte à goutte une solution de carbonate de soude à 5 % jusqu'à ce que la liqueur surnageante soit parfaitement claire et transparente. Pour atteindre exactement ce but, il est préférable d'arrêter l'addition de carbonate de soude lorsque le liquide ne présente plus qu'une légère teinte jaune, car, en général, une nouvelle agitation la fait disparaître. A ce moment, la solution, qui possède une réaction nettement acide, mais qui est exempte de fer et d'alumine, est transférée dans une fiole jaugée de 500 centimètres cubes que l'on complète jusqu'au trait.

On mélange convenablement le liquide par agitation, on le filtre, et on prélève sur le liquide filtré 400 centimètres cubes, que l'on introduit dans une fiole de 600 centimètres cubes. On ajoute 20 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate de soude, 10 centimètres cubes d'acide acétique et l'on porte le tout à une température voisine de l'ébullition. On traite alors par un courant d'hydrogène sulfuré, que l'on prolonge jusqu'à ce que le liquide soit presque froid. Le précipité contient la totalité du cobalt, du nickel et du zinc, rigoureusement exempts d'impuretés. On filtre ce précipité, on le lave avec une solution d'hydrogène sulfuré, et, après séchage, on le grille. Le mélange de sulfures grillés ainsi que la petite quantité de sulfures adhérant à la fiole de précipitation sont dissous dans l'acide chlorhydrique concentré; on favorise l'attaque en ajoutant une ou deux gouttes d'acide nitrique, on évapore deux fois à sec en présence d'acide chlorhydrique de manière à chasser tout l'acide nitrique, on reprend par 5 à 10 centimètres cubes d'eau et on laisse refroidir.

La solution ainsi obtenue peut contenir, par accident, des traces de fer. Il est donc préférable de la traiter par un léger excès d'une émulsion d'oxyde de zinc et de filtrer le précipité qui peut être teinté en rouge.

Le liquide filtré, qui est maintenant exempt de fer, est dilué à 50 centimètres cubes et additionné de 10 à 15 centimètres cubes d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 10 volumes; on ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'une solution à 10 % d'hydrate de potasse ou de soude, et le cobalt se précipite immédiatement à l'état de sesquioxyde Co^2O^3, tandis que le nickel est simplement précipité à l'état de protoxyde vert hydraté. On fait bouillir pendant une minute, pour décomposer totalement l'eau oxygénée, on laisse refroidir, puis on transvase dans une fiole bouchée où l'on introduit un excès d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la décomposition soit complète. On titre alors l'excès d'iode à la manière ordinaire. On a :

$$I \times 0{,}46511 = Co.$$

L'hydrate de potasse ou de soude que l'on emploie dans cette opération doit être, bien entendu, exempt d'impuretés susceptibles de décomposer l'iodure de potassium. Il faut s'assurer, notamment, qu'il ne contient pas de nitrites.

Je donne ci-dessous quelques résultats d'analyses qui montreront le degré d'exactitude de la méthode que je viens de décrire.

Deux lots de minerai, A et B, ont été traités comme il vient d'être dit. Chaque prise d'échantillon pesait 2,5 grammes. La première (A) a été analysée directement, sans aucune addition, tandis que l'échantillon B a été additionné de 10 centimètres cubes d'une solution rigoureusement pure de cobalt et représentant 0,0920 grammes de protoxyde CoO. L'addition a été faite dans la solution d'attaque du minerai.

Voici les résultats :

	A	B	Différence	Erreur
1	4,21	7,91	3,70	0,02 % CoO
2	6,67	10,38	3,71	0,03 »
3	6,84	10,53	3,69	0,01 »
4	7,73	11,43	3,70	0,02 »

Une nouvelle méthode volumétrique de dosage de l'argent

Par **M. L. W. Andrews**

(*American Chemical Journal*, 1900, p. 256)

Les principales méthodes volumétriques actuellement en usage sont les méthodes de Gay-Lussac, de Pisani, de Mohr et de Volhard.

La méthode de Gay-Lussac, très exacte. est applicable aux solutions acides, mais elle est assez onéreuse. Les méthodes de Pisani et de Mohr ne peuvent être employées qu'en liqueurs parfaitement neutres, ce qui fait qu'elles sont d'un usage assez limité, parce qu'on ne peut les suivre dans les cas où la neutralisation de la liqueur donne naissance à un précipité. Enfin, la méthode de Volhard ne présente pas ces inconvénients, mais elle est fortement influencée par la présence de corps qui communiquent à la solution une teinte jaune ou rouge (sels de cobalt).

Ces différents inconvénients des méthodes en question m'avaient engagé à rechercher un procédé applicable aux liqueurs acides, contenant, en même temps que l'argent, d'autres métaux. Le procédé que j'ai imaginé et que je vais décrire est basé sur les mêmes phénomènes que la méthode de Pisani. Dans cette dernière, on verse une solution d'iodure d'amidon dans la solution d'argent tenant en suspension du carbonate de calcium. Le terme du titrage est indiqué par la décoloration de l'iodure d'amidon, mais on ignore encore, malgré un grand nombre de recherches, la cause de ce phénomène. Dans tous les cas, des réactions très complexes ont lieu, et il n'y a pas de relation bien intime entre la quantité d'iodure d'amidon consommé et la quantité d'argent en présence.

A côté de l'iodure d'argent, il y a formation d'iodate, hypoiodite et vraisemblablement aussi de peroxyde d'argent, et la solution acquiert des propriétés oxydantes très énergiques. Il est probable que la réaction principale a lieu d'après l'équation suivante :

$$I^2 + \overset{+}{Ag} + \overset{-}{AzO^3} = AgI + \overset{+}{I} + \overset{-}{AzO^3} = AgI + IAzO^3.$$

le corps hypothétique $IAzO^3$ étant le facteur des propriétés oxydantes. Il exerce une action oxydante sur la matière organique en présence (l'amidon) et sur quelques autres substances réductrices, telles que les sels ferreux, l'acide nitreux ou les hyposulfites. Il subit une hydrolyse partielle en donnant de l'acide hypoïodeux (HOI) et de l'acide nitrique, et réagit partiellement avec le nitrate d'argent en excès, en donnant naissance à un précipité brun-rougeâtre, semblable à celui qu'on obtient en dissolvant du peroxyde d'argent dans l'acide nitrique, et contenant probablement du pernitrate d'argent. Mais toutes ces réactions complexes n'ont pas lieu, lorsqu'on opère en présence d'une quantité suffisante d'un faible agent réducteur, sans action sur l'iode libre ou l'iodure d'amidon, comme par exemple, un sel ferreux ou l'acide nitreux. Dans ces conditions, on emploie un volume de solution d'iodure d'amidon moindre que lorsqu'on opère suivant les indications de Pisani, en solution neutre, et le terme du titrage est indiqué par un passage bien net du jaune pâle au bleu.

La réaction qui a lieu est exprimée par l'équation suivante :

$$2AgAzO^3 + 2Fe(AzO^3)^2 + I^2 = 2AgI + 2Fe(AzO^3)^3$$

ou plus simplement

$$\overset{++}{Fe} + \overset{+}{Ag} + I = AgI + \overset{+++}{Fe}.$$

Lorsqu'on opère en présence d'acide nitreux, les réactions suivantes ont lieu :

$$HAzO^2 + 2AgAzO^3 + I^2 + H^2O = 3HAzO^3 + 2AgI$$

ou bien

$$\overset{-}{AzO^2} + 2\overset{+}{Ag} + I^2 + \overset{-}{OH} = \overset{+}{H} + \overset{-}{AzO^3} + 2AgI.$$

En présence de sels ferreux, la réaction est presque instantanée, tandis qu'elle est bien plus lente à se manifester avec l'acide nitreux, surtout en liqueurs très diluées. Ce fait est probablement dû à une faible dissociation de l'eau, de sorte qu'un petit nombre d'ions d'hydroxyle prennent part à la réaction. Voici maintenant le mode opératoire auquel je me suis arrêté. La solution nitrique d'argent à titrer ne doit pas renfermer assez d'acide nitrique libre pour oxyder, à froid, le sel ferreux ; elle doit en contenir, en d'autres termes, moins de 5 %. Elle doit être exempte de mercure et d'oxydes inférieurs d'arsenic et d'antimoine, mais peut renfermer de l'acide sulfureux On y ajoute une quantité de sel ferreux telle qu'il y ait au moins autant de fer que d'argent et une quantité équivalente de sel ferrique. Mais on ajoutera un excès de sel ferrique, si la solution contient de l'acide sulfureux.

On effectue la titration en agitant constamment et pas trop rapidement. Dans ces conditions, le terme de l'opération est bien net et très facile à saisir, à condition que tous les réactifs employés soient bien exempts de chlore.

Il peut arriver que la solution se décolore, après une heure ou deux, mais on ne tient pas compte de ce phénomène. Pour effectuer le titrage, une capsule en porcelaine vaut mieux qu'un gobelet en verre.

En ce qui concerne les réactifs, on se servira d'une solution déci-normale de nitrate d'argent, d'une solution centi-normale d'iodure d'amidon et d'une solution ferroso-ferrique. Cette dernière renferme 40 grammes de sulfate ammoniaco-ferreux et 40 grammes de sulfate ammoniaco-ferrique par litre ; elle contient, en outre, quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué. Au moment de s'en servir, on transforme les sulfates en nitrates, par l'addition d'un léger excès de nitrate de strontium ou de plomb. Le mélange ferroso-ferrique peut être remplacé par une solution renfermant 30 grammes de nitrite de sodium dans un litre d'acide nitrique à 13 $^0/_0$.

Une nouvelle méthode de dosage de l'aluminium

Par **MM. E. T. Allen et V. H. Gottschalk**

(*American Chemical Journal*, 1900, p. 292)

Après avoir étudié les propriétés physiques et chimiques du carbonate basique d'aluminium, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant. On dissout la substance, dans laquelle on veut doser l'aluminium, soit dans l'eau, soit dans un acide minéral. Dans ce dernier cas, on neutralise presque complètement par l'ammoniaque. D'un autre côté, on dissout 1-2 grammes de potasse caustique dans un volume mesuré d'eau, après avoir déterminé rigoureusement la silice, le fer et l'alumine que contient la potasse employée. On introduit alors cette liqueur alcaline dans une cuvette et on la verse goutte à goutte dans la solution d'aluminium, jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve. Il est sans importance que la liqueur ainsi obtenue soit un peu trouble, mais, dans tous les cas, il faut éviter un grand excès de potasse qui, au besoin, peut être remplacée par la soude. On soumet alors la liqueur alcaline contenant l'aluminium à l'action d'un courant d'anhydride carbonique, ce qui détermine la précipitation de l'aluminium, déjà au bout de 1 à 2 minutes, à moins qu'on n'ait employé un trop grand excès de potasse. Quoiqu'il en soit, 0,200 gr. d'alumine (Al^2O^3) sont précipités, de cette manière, dans l'espace de vingt minutes. Le précipité formé est recueilli sur un filtre de 9 centimètres de diamètre, et on lave plusieurs fois, sans avoir recours à la succion. On perce alors le filtre au moyen d'une baguette en verre, on recueille le précipité dans un gobelet en verre, et on le fait bouillir, pendant quelques minutes, avec 150-200 centimètres cubes d'eau contenant une petite quantité de chlorure ou de nitrate d'ammonium. Il ne faut pas prolonger l'ébullition au-delà de 2-3 minutes, de peur que le précipité ne se dépose pas bien. Aussitôt qu'il s'est déposé, on décante sur un filtre, en se servant, cette fois-ci, de la pompe aspirante. Le précipité, resté dans le gobelet, est de nouveau chauffé, une ou deux fois, avec de l'eau, et finalement jeté sur le filtre, où il est soumis à un lavage à l'eau chaude. Après l'avoir débarrassé par succion, de la plus grande partie d'eau, on l'introduit dans un creuset taré, muni de son couvercle. On dessèche complètement, on brûle le filtre, et on chauffe à la plus haute température que peut produire le chalumeau. On le laisse, pendant 10-15 minutes, dans un dessiccateur à acide sulfurique, on le pèse approximativement, chauffe encore une fois, pendant 5 minutes, et détermine son poids définitif, dont on soustrait la quantité des impuretés que renferme la potasse employée.

Le précipité formé par l'anhydride carbonique dans une solution d'aluminate de potassium ou de sodium est constitué par du carbonate basique d'aluminium, contenant une petite proportion de carbonate alcalin. Ce dernier est aisément éliminé par l'eau bouillante chargée de chlorure ou de nitrate d'ammonium. En même temps, le précipité se transforme en hydrate d'aluminium $Al(OH)^3$. Quant à la silice, au fer et à l'alumine que renferme le réactif, ils sont précipités en même temps que l'aluminium.

L'hydrate d'aluminium ainsi obtenu est bien dense et filtre rapidement, et la méthode décrite est beaucoup plus expéditive que l'ancienne méthode, tout en étant applicable en présence de sulfates, mais elle ne peut être employée en présence de lithium et de métaux alcalino-terreux. Il est vrai que le baryum peut être éliminé par l'acide sulfurique, et l'aluminium est alors précipité dans la liqueur filtrée rendue presque neutre par l'ammoniaque.

Une nouvelle méthode de dosage du cuivre

Par **M. S. W. Parr**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1900, p. 685)

Ayant eu l'occasion d'appliquer avec succès les sulfocyanures au dosage volumétrique du cuivre, je crois utile de décrire le mode opératoire suivi. La méthode, déjà antérieurement décrite [1] nécessite la précipitation du cuivre sous forme de sulfocyanure cuivreux, l'oxydation du cuivre, sans décomposer le sulfocyanure alcalin, et la titration du sulfocyanure acidifié, par une liqueur titrée de permanganate.

Ces deux dernières opérations ne constituent de fait qu'une seule et même opération, mais il est nécessaire de filtrer une fois, et, avec la plupart des minerais, 30-40 minutes suffisent amplement pour mener à bonne fin un dosage de cuivre, depuis la pesée de la prise d'essai jusqu'à la titration finale.

---

(1) *Moniteur Scientifique*. 1899, p. 434.

On doit prendre certaines précautions, avant de précipiter le cuivre sous forme de sulfocyanure cuivreux. La teneur en acide sulfurique de la solution de doit pas dépasser 1-2 $^0/_0$, parce qu'un excès d'acide sulfurique est à même de décomposer, à chaud, le sulfocyanure, avec mise en liberté de soufre qui est entraîné par le précipité et constitue ainsi une cause d'erreur, dans la titration finale. La même chose s'applique également à l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide nitrique ne met pas du soufre en liberté. Mais un excès de cet acide entrave la réduction et la précipitation complète du cuivre, de sorte qu'en fin de compte, il faut éviter un excès d'acide supérieur à 1-2 $^0/_0$, tout en donnant la préférence à l'acide nitrique, ce qui est d'un grand avantage, parce qu'on évite ainsi, lorsqu'il s'agit de mattes, de minerais, etc., de déplacer l'acide nitrique, qui a servi à la dissolution de la substance, par l'acide sulfurique.

Pour opérer la réduction du cuivre, on obtient les meilleurs résultats avec une solution forte d'acide sulfureux, dont on ajoute quelques centimètres cubes, de temps en temps. On peut aussi se servir d'une solution à 10 $^0/_0$ de sulfite de sodium, mais il est préférable, dans ce cas, de provoquer la décomposition du sulfite et la mise en liberté d'acide sulfureux par l'acide que renferme la solution cuprique, au lieu d'ajouter une nouvelle portion d'acide. L'addition de sulfocyanure alcalin doit également être faite avec précaution, parce que le sulfocyanure cuivreux n'est pas tout à fait insoluble dans un excès de ce réactif : deux centimètres cubes de sulfocyanure de potassium en solution à 10 $^0/_0$ suffisent pour précipiter plusieurs fois la quantité de cuivre que contient la prise d'essai. Le réactif peut être ajouté en même temps que l'agent réducteur, mais on peut aussi, sans inconvénient aucun, l'introduire avant ou après. Il faut chauffer au bain-marie, en agitant sans cesse, jusqu'à ce que la séparation du précipité soit complète et que la liqueur surnageante soit incolore, ce qui nécessite 5-10 minutes.

Pour opérer la filtration, on a recours de préférence à une épaisse couche d'amiante, bien comprimée dans un entonnoir en porcelaine de 1 1/2 pouce de diamètre, et on se sert de la pompe aspirante. Les lavages, faits à l'eau chaude, peuvent être considérés comme terminés, lorsque la liqueur filtrée ne décolore plus, après acidification, une goutte de permanganate. Il faut surtout veiller à ce que le précipité ne traverse pas la couche filtrante et ne soit pas entraîné dans le filtrat. La filtration et les lavages terminés, on remet le tampon d'amiante dans le gobelet, on y ajoute 2-3 centimètres cubes de soude caustique à 10 $^0/_0$, on mélange bien et chauffe à 60-70° La liqueur est alors prête à être titrée au permanganate, c'est-à-dire, on ajoute d'abord, à la liqueur alcaline, la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder l'hydrate cuivreux, on acidifie ensuite et titre, pour oxyder l'acide sulfocyanhydrique.

La première phase de la réaction, celle qui a lieu en milieu alcalin, est limitée au cuivre, aussi longtemps qu'il y a de l'hydrate cuivreux en présence. L'équation ci-dessous rend compte de la réaction.

$$8\,CuOH + K^2Mn^2O^8 + 8\,H^2O = 2\,KOH + 8\,Cu(OH)^2 + Mn^2(OH)^6$$

Maintenant, il faut acidifier la liqueur, et cela de manière à ne pas reprécipiter le sulfocyanure cuivreux. Cette condition est facile à remplir, en ce sens que lorsque tout le cuivre est oxydé, il se fait une réaction entre le sulfocyanure alcalin et le permanganate, réaction qui a pour effet de former un permanganate vert. Ainsi :

$$4\,K^2Mn^2O^8 + NaCAzS + 10\,NaOH = 4\,K^2MnO^4 + 4\,Na^2MnO^4 + NaCAzO + Na^2SO^4 + 5\,H^2O.$$

Dès lors la couleur franchement jaune de l'hydrate cuivreux est de plus en plus masquée par le précipité brun foncé de $Mn^2(OH)^6$, et une nouvelle addition de permanganate communique à la portion liquide du mélange une teinte franchement verte. Si cette teinte persiste, on peut être certain que tout le cuivre est oxydé. On ajoute alors lentement et en agitant, de manière à ne pas échauffer la liqueur, de l'acide sulfurique étendu (1 : 5). Lorsque la liqueur est devenue claire, on ajoute un excès d'acide, on chauffe à 60-70°, et on continue la titration, jusqu'à l'apparition de la teinte rosée bien connue. Il faut éviter l'emploi de l'acide sulfurique concentré, pour empêcher la formation d'oxy-sulfure de carbone.

D'une manière plus simple, les réactions dont il vient d'être question peuvent être représentées par l'équation :

$$10\,CuCAzS + 7\,K^2Mn^2O^8 + 21\,H^2SO^4 = 7\,K^2SO^4 + 14\,MnSO^4 + 10\,HCAz + 10\,CuSO^4 + 16\,H^2O.$$

Cette équation montre que 10 molécules de cuivre sont oxydées par 7 molécules de permanganate, en d'autres termes 10 Cu : 7 $K^2Mn^2O^8$ ou bien 10 Cu : 70 Fe, ce qui fait 63,6 : 392 = 0,1602. Donc, pour déterminer le titre du permanganate, il faut multiplier le titre en fer par le facteur 0,1602, pour connaître le titre en cuivre de la liqueur titrée C'est ainsi qu'une solution de permanganate décinormale, équivalant à 0,0056 de fer, équivaut à 0,000897 de cuivre, de sorte qu'une quantité de cuivre un peu supérieur à 40 milligrammes consommera plus de 50 centimètres cubes de permanganate. Il est donc avantageux de faire une prise d'essai de 1 gramme de substance, de la porter à 250 ou à 500 centimètres cubes et de prélever, pour le titrage, une partie aliquote, la teinte plus ou moins foncée de la solution étant un indice suffisant pour juger approximativement de la quantité de cuivre en présence.

Méthode de dosage du zinc au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite

Par **R. K. Meade**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1900, p. 353).

La méthode est basée sur la précipitation du zinc sous forme d'arséniate de zinc et d'ammonium $Zn^2(AzH^4)^2$, $As^2O^8 + H^2O$, et la détermination, dans le précipité obtenu, de l'arsenic, par voie iodométrique. Lorsqu'en effet une solution d'acide arsénique contient une quantité suffisante d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, l'arsenic est rapidement réduit, même à froid, par l'iodure de potassium, et il suffit d'évaluer, au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite, l'iode mis en liberté. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$As^2O^5 + 4KI + 4HCl = As^2O^3 + 4HCl + 2H^2O + 2I^2.$$

En employant une solution déci-normale d'hyposulfite de sodium, 1 cc. équivaut à 0,00327 gramme de zinc.

Voici le mode opératoire qui a été suivi. L'oxyde de zinc pur a été dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, la solution obtenue a été additionnée d'un excès d'ammoniaque et traitée par 50 centimètres cubes d'une solution d'arséniate de sodium à 10 %. Après dilution à 730 centimètres cubes environ, la liqueur a été chauffée, additionnée d'acide nitrique jusqu'à formation d'un léger trouble, et traitée jusquà réaction franchement acide, par l'acide acétique. Par la chaleur, le précipité devient dense et grenu ; il a été recueilli sur un filtre, et bien lavé, transvasé dans un gobelet et recouvert de 50-60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué. La solution et les eaux de lavage, 85-100 centimètres cubes, ont été additionnées de 2-3 grammes d'iodure de potassium, et, après un repos de quelques minutes, à la température ordinaire, l'iode mis en liberté a été titré à l'hyposulfite, sans qu'il fût besoin de faire intervenir l'empois d'amidon, pour saisir le terme du titrage. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

En présence de calcium et de magnésium, on rend tout d'abord la liqueur fortement ammoniacale, avant d'ajouter l'arséniate de sodium, on élimine, par filtration, les arséniates de calcium et de magnésium précipités, et il suffit alors d'acidifier par les acides nitrique et acétique, pour provoquer la précipitation du zinc.

Lorsqu'il s'agit d'un minerai de zinc, on précipite d'abord le manganèse, sous forme de bioxyde, par le chlorate de potassium et l'acide nitrique, on élimine le fer et l'alumine par l'ammoniaque, on ajoute un grand excès d'arséniate de sodium, pour se débarrasser du calcium et du magnésium, et on déter mine alors la précipitation du zinc, en ajoutant les acides nitrique et acétique.

Dosage du molybdène dans l'acier

Par **MM. F. Ibotson** et **H. Brearley**

(*Chemical News*, 1900, t. I, p. 269).

Pour doser le molybdène dans l'acier ou le ferro-molybdène à faible teneur en molybdène, la méthode suivante donne des résultats tout à fait satisfaisants. On dissout environ 2 grammes de substance dans l'acide chlorhydrique, on peroxyde par l'acide nitrique ou le chlorate de potassium, et, pour neutraliser la majeure partie d'acide, on ajoute du carbonate de sodium, jusqu'à formation d'une coloration ou d'un précipité rouge. On filtre, et on jette le filtre et son contenu dans une fiole contenant 40-50 centimètres cubes de soude bi-normale de plus qu'il ne faut pour précipiter tout le fer. Il est facile de calculer la quantité de soude qu'il faut employer, sachant qu'un gramme de fer, à l'état de chlorure ferrique, nécessite 54 centimètres cubes de soude normale, pour sa complète précipitation.

La liqueur, tenant en suspension le précipité, est chauffée à ébullition, le précipité est recueilli sur un filtre, et la solution, renfermant tout le molybdène est acidifiée par l'acide chlorhydrique. On précipite alors le molybdène sous forme de molybdate de plomb, comme nous l'avons indiqué antérieurement (1). On redissout le molybdate de plomb dans l'acide chlorhydrique, pour le débarrasser de petites quantités de silice qu'il renferme, et on opère une seconde précipitation. Bien que le procédé appliqué à un certain nombre d'échantillons de fonte renfermant 3-4 % de molybdène eût donné de bons résultats, il serait peut être plus avantageux, dans ce cas, d'éliminer, par filtration, le graphite, d'incinérer le filtre au rouge faible et de fondre le résidu avec du nitrate de potassium.

Le dosage du molybdène dans l'acier, par le procédé décrit, n'est pas entravé par la présence d'éléments que l'on trouve ordinairement dans l'acier, ces éléments étant précipités en même temps que le fer on n'exerçant aucune action sur la précipitation du molybdène par l'acétate de plomb. Cette observation ne s'applique cependant pas au tungstène.

Il était intéressant, d'autre part, d'étudier l'influence qu'exerce la présence du molybdène dans l'acier sur le dosage des autres éléments, et voici, à ce sujet, quelques données expérimentales.

Silice. — Le molybdène est sans influence.

Manganèse. — Le molybdène est sans influence, lorsque le manganèse est précipité par le brome et l'ammoniaque, après séparation du fer par l'acétate d'ammonium. A moins d'employer un fort excès

(1) *Chem. News*, 78, 203.

d'acétate, presque tout le molybdène est précipité avec le fer. Mais les résultats sont trop faibles, quand on détermine le manganèse par voie volumétrique, en l'oxydant par le chlorate de potassium, en solution nitrique Un échantillon d'acier à 0,60 % de manganèse n'en avait accusé, dans ce cas, que 0,39 % ; mais en ajoutant six portions de chlorate, au lieu de trois, tout le manganèse a été retrouvé.

Soufre. — Le dosage gravimétrique du soufre donne de bons résultats, à condition que le chlorure de baryum soit ajouté à une liqueur franchement acide, et cela pour que le précipité de sulfate ne soit pas souillé par la présence de molybdate de baryum et de molybdates ferriques. De même, le molybdène est sans influence sur le dosage du soufre, sous forme d'acide sulfhydrique (absorbé dans des solutions de sels métalliques), bien qu'on doive s'attendre, *a priori*, à des résultats trop faibles. Mais il n'en est pas ainsi, lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique fort.

Phosphore. — La méthode au molybdate (acétate) donne de bons résultats en présence de molybdène. La méthode rapide, dans laquelle le phosphore est précipité en présence de fer, fournit des chiffres trop élevés, probablement par suite de l'entraînement d'acide molybdique par le précipité jaune Mais cet inconvénient peut être aisément surmonté, en dissolvant le phosphomolybdate dans l'ammoniaque et reprécipitant le phosphore par la mixture magnésienne.

Carbone. — Le résidu charbonneux, résistant à la décomposition par les solutions cupriques, donne des eaux de lavage bleues (Mo^3O^8), même après élimination complète des sels de cuivre. Les résultats comparés à ceux que donne la combustion complète avec le peroxyde ou l'oxyde salin de plomb, sont de quelques centièmes pour cent trop faibles.

Fer. — En précipitant par l'ammoniaque, une partie du molybdène est entraînée par le fer. Le fer ne peut être déterminé, par dissolution et titration, attendu que le molybdène, réduit par l'hydrogène naissant à l'état de Mo^2O^3, fausse les résultats, en ce sens qu'il est peroxydé sous forme de MoO^3. Les solutions ferriques ne peuvent donc être réduites par le zinc ou le chlorure stanneux. Mais on peut opérer la réduction par l'acide sulfureux, et procéder ensuite au dosage volumétrique par le bichromate ou le permanganate. Le ferrocyanure de potassium ne donne pas, avec les sels ferriques, une réaction bien nette, à cause de la formation d'un précipité brun foncé, avec les solutions molybdiques.

Analyse du ferromolybdène et du molybdène métallique fondu. — Ces alliages, facilement attaqués par les acides, peuvent être analysés par le procédé décrit plus haut.

Analyse du nickel-molybdène. — Ces alliages renferment généralement une très petite proportion de fer, de sorte qu'après décomposition par l'eau régale, il faut verser la solution obtenue dans un excès d'ammoniaque. Lorsque l'alliage contient plus de quelques dixièmes pour cent de fer, le précipité obtenu entraîne de petites quantités de nickel et de molybdène, dont on peut se débarrasser par une seconde précipitation. On peut alors précipiter le molybdène. dans une partie aliquote du filtrat, sans qu'il faille séparer le nickel, que l'on peut doser, du reste, par voie cyanométrique, même en présence de molybdène. Lorsque le fer existe en grande quantité, le molybdène doit être séparé, comme dans le cas de l'acier, au moyen d'hydrate de sodium. Dans une portion spéciale de substance. on sépare le fer du nickel, et on détermine ce dernier. Cette dernière séparation peut être très facilement effectuée au moyen d'ammoniaque, car le molybdate ferrique basique se précipite bien avant que la liqueur ne soit alcaline.

Analyse des poudres de molybdène. — L'analyse de chacun des éléments ou des combinaisons qui entrent dans la constitution des poudres de molybdène est bien difficile. Ces poudres renferment, à à côté du molybdène métallique, de l'acide molybdique, des mélanges d'oxydes de molybdène inférieurs, du tungstène métallique, des oxydes de tungstène, de la silice, de l'alumine, de l'oxyde ferrique, du carbone combiné, du graphite, du soufre et de l'eau. Nous allons indiquer la voie à suivre, pour doser les constituants les plus importants.

Carbone. — Le carbone total peut être facilement dosé, par combustion directe, dans un courant d'oxygène. Moissan détermine le carbone combiné, en attaquant la substance par les acides, faisant passer les gaz sur une couche d'oxyde de cuivre, les recevant dans une solution de potasse caustique et évaluant le graphite dans le résidu insoluble.

Molybdène. — On mélange la substance avec du carbonate de sodium et une petite quantité de nitrate de potassium, en recouvrant le tout d'une couche de carbonate. On chauffe, jusqu'à complète décomposition, et cela de manière que le fond seul du creuset soit porté au rouge, afin d'empêcher une volatilisation de l'acide molybdique. On reprend la masse fondue par l'eau, et on précipite, dans la liqueur filtrée, le molybdène et le tungstène par l'acétate de plomb, en séparant ces deux éléments par le procédé que nous avons indiqué antérieurement (1).

On peut aussi opérer de la manière suivante : On désagrège 3-5 grammes de substance par l'eau régale, la solution obtenue étant évaporée à sec et le résidu fortement bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré. On dilue et filtre. Le résidu, pouvant contenir de l'acide tungstique, de l'acide molybdique et de la silice, est calciné à basse température, fondu avec du nitrate de potassium, repris par l'eau et ajouté à la solution principale. Dans une partie de celle-ci, on précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque et on y dose le molybdène et le tungstène. Dans une autre portion, on dose le soufre et ainsi de suite.

Oxygène. — Les meilleurs poudres du commerce sont grises et anhydres ; les produits moins riches sont noirs et contiennent 5-6 % d'eau. Toutes ces poudres renferment, en même temps que du molybdène métallique, les combinaisons Mo^2O^3, MoO^2, MoO^3 et Mo^3O^8. Nous ne sommes malheureusement pas à même d'indiquer un procédé de séparation de ces différents oxydes.

L'oxyde bleu (Mo^3O^8) et son hydrate sont solubles dans l'eau, de sorte qu'il suffit d'épuiser les poudres par l'eau, pour y caractériser ces combinaisons qui se rencontrent dans les variétés noires et

---

(1) *Chem. News*, 81, 13.

hydratées. Nous avons, du reste, obtenu des indications très utiles, en faisant bouillir, pendant 5-10 minutes, 1 gramme de substance avec 100 centimètres cubes de potasse bi-normale, filtrant et précipitant le molybdène, dans le filtrat. On calcule alors la proportion d'oxygène en supposant que le molybdène ainsi mis en liberté existait se forme de MoO^3. Le molybdène métallique est pratiquement insoluble dans la potasse, et il en est de même des combinaisons Mo^2O^3 et MoO^2.

Le traitement à la potasse amène parfois, dans la liqueur filtrée, la formation de sulfure de plomb, lorsqu'on ajoute l'acétate de plomb, pour précipiter le molybdène. Dans ce cas, il faut acidifier la liqueur et chasser l'hydrogène sulfuré, avant d'opérer la précipitation.

Le molybdène et le bioxyde (MoO^2) réduisent les solutions ammoniacales d'argent, six atomes d'argent étant substitués par un atome de molybdène, et ce fait permet de déterminer approximativement la richesse plus ou moins grande d'un échantillon de molybdène.

Voici la composition de quelques alliages de molybdène.

	Poudres de molybdène		Nickel-molybdène		Ferromolybdène	Molybdène fondu
Molybdène	72,62	86,72	70,53	36,25	16,69	92,40
Tungstène	3,17	»	1 27	»	1,53	0,74
Nickel	»	»	21,60	57,80	»	»
Fer	1,60	0,48	3,08	1,60	76,34	2,73
Carbone	7,80	8,18	2,94	1,08	4,20	3,87
Silicium	»	»	0,42	0,14	0,39	0,05
Silice	»	1,57	»	»	»	»
Manganèse	»	»	0,40	traces	0,37	»
Soufre	»	0,10	traces	3,00	0,076	0,33
Oxygène	8,30	1,00	»	»	»	»
Eau	4,30	»	»	»	»	»

Sur l'analyse de la chromite par la méthode au borax

Par **M. R. W. Emerson Mac Ivor**

(*Chemical News*, 1900, t. II p. 97).

Il y a plus de vingt-cinq ans, Dithnar et l'auteur de la présente notice avaient employé le borax, pour désagréger la chromite. Le procédé est tombé dans l'oubli et ce n'est que tout récemment que R. Fieber (1) recommande à nouveau l'emploi du borax. Il indique la marche suivante : on fond pendant 10 minutes 0,5 gr. de minerai finement pulvérisé avec 3 grammes de carbonate sodico-potassique ; on laisse refroidir, on ajoute 3 grammes de borax sec et on refond, d'abord, pendant quelque temps, au-dessus d'un bec de Teclu, et ensuite, pendant 45 minutes, à la lampe d'émailleur. Si alors la décomposition n'est pas complète, on ajoute une nouvelle quantité de carbonate et on répète l'opération.

A vrai dire, je ne vois aucune différence sensible entre la méthode indiquée par Fieber et la méthode bien antérieurement décrite par Dithnar. Ce dernier se sert d'un fondant composé de quantités égales de verre de borax et de carbonate sodico-potassique, et il s'est arrêté au mode opératoire suivant : On fond, dans un creuset de platine, 4 grammes de flux, on le laisse se solidifier et on ajoute environ 0,5 gr. de minerai, à l'état de poudre impalpable. Après une demi-heure de chauffe, on laisse refroidir, on ajoute 2,5 gr. de carbonate sodico-potassique et on fond de nouveau. Dans ces conditions, tout l'acide chromique est transformé en chromate alcalin, et il suffit de reprendre la masse fondue par l'eau chaude.

Dosage du tungstène dans les minerais, par F. Bullnheimer (*Chem. Zeit.* 1900, 24, 870-871).

L'analyse des minerais de tungstène impurs ou non préparés est ennuyeuse, surtout à cause de la présence du phosphore et de l'arsenic (provenant respectivement de l'apatite et des pyrites arsenicales) qui forment des composés doubles avec l'acide tungstique, rendant impossible la précipitation exacte des composés de tungstène pur.

Le traitement par l'eau régale est ennuyeuse et la fusion avec le cyanure et la soude peu satisfaisante.

L'auteur recommande la fusion préalable avec le peroxyde de sodium et un peu de soude caustique dans un creuset en nickel, la soude augmentant la fluidité du mélange et permettant d'employer le même creuset pour 20 essais environ.

Le mélange obtenu peut contenir, en dehors du tungstate, du stannate, de l'arséniate, du molybdate, du phosphate et du silicate de sodium, ainsi que des impuretés n'ayant aucune action et qui devront être éliminées.

1 à 2 grammes de minerai sont mélangés dans un creuset en nickel avec 4 grammes de peroxyde de sodium et 3 gr. de soude caustique ; cette soude caustique, en un seul morceau, doit rester au fond du

(1) *Chemi Ker. Ztg.*, 1900, 333.

creuset qu'on chauffe doucement sur une petite flamme de Bunsen jusqu'à ce que toute la masse soit ramollie ; on augmente alors la flamme, en remuant jusqu'à ce que la prise d'essai soit devenue complètement fluide et que le fond du creuset commence à rougir. Le wolfram est promptement et complètement dissous par cette méthode, tandis que le minerai d'étain demeure en partie inaltéré.

Après la solidification, le creuset encore brûlant est transporté dans un vase contenant de l'eau et on transvase la solution obtenue dans un flacon d'une contenance de 250 centimètres cubes.

Si du manganate est en présence, on fera disparaître la couleur verte à l'aide du peroxyde d'hydrogène.

Une fois refroidi, le flacon est rempli d'eau jusqu'au trait, et on filtre la moitié de la solution.

On ajoute ensuite 20 grammes de nitrate d'ammonium (ce qui suffit à convertir toute la soude caustique en nitrate et en ammoniaque libre avec un excès marqué d'ammoniaque) et après la dissolution, on laisse reposer le mélange afin de précipiter les acides silicique et stannique ; on ajoute ensuite la dose nécessaire de nitrate de magnésium, par petites quantités et en remuant pour précipiter les acides arsénique et phosphorique en présence. On ne doit pas ajouter de sel de magnésie avant d'avoir isolé les acides silicique et stannique, sinon on trouverait du tungstène dans le précipité.

Il est nécessaire d'employer des nitrates d'ammoniaque et de magnésie, car les chlorures ou les sulfates mettraient ensuite obstacle à l'emploi du nitrate mercureux.

Après avoir reposé 6 à 12 heures, le précipité est filtré, puis lavé d'abord avec de l'ammoniaque, ensuite avec de l'eau. Le liquide filtré est rendu légèrement acide par l'acide nitrique et (après refroidissement si l'acidification a occasionné une production appréciable de chaleur) on ajoute 20 à 30 centimètres cubes d'une solution de nitrate mercureux. Pour préparer cette solution, on chauffe doucement 200 grammes de $HgAzO^3$ et 20 centimètres cubes d'acide nitrique avec un peu d'eau ; on dilue à 1 litre et on ajoute du mercure. Quelques heures plus tard, on verse de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution ne soit plus que légèrement acide, et on laisse reposer le tout jusqu'à ce que le liquide situé au-dessus du précipité foncé soit devenu limpide.

Le précipité est alors filtré et bien lavé avec de l'eau contenant du nitrate mercureux.

Si les indications énumérées plus haut ont été soigneusement suivies, la filtration et même le lavage s'effectueront avec facilité.

Le précipité est ensuite calciné sur une flamme de Bunsen, puis au chalumeau à air jusqu'à poids constant.

Quand il y a beaucoup de molybdène en présence, ce qui est rarement le cas, il peut s'écouler quelque temps avant que ce métal soit entièrement volatisé et que le poids soit devenu constant. On pourra hâter la fin de l'opération si, après avoir chauffé une première fois fortement, on ajoute un peu de chlorure d'ammonium. On chauffe de nouveau fortement dans le creuset couvert, puis dans le creuset découvert.

Méthode volumétrique pour le dosage du cuivre, par S. W. Parr (*J. Amer. Chem. Soc.* 1900, 22, [10], 685-689).

Cette méthode comprend la précipitation du cuivre à l'état de thiocyanate cuivreux, l'oxydation du *cuivre sans décomposition du thiocyanate alcalin et le titrage du thiocyanate acidifié* par le permanganate normal ; ces deux dernières phases s'effectuent en une seule et même opération.

A une solution de sel de cuivre contenant environ 6 miligrammes de cuivre par centimètre cube, et de 1 à 2 $^0/_0$ d'acide nitrique libre, on ajoute une solution concentrée d'acide sulfureux par petites quantités à la fois. On peut lui substituer une solution de sulfite de soude à 10 $^0/_0$; il n'est pas nécessaire, dans ce cas, d'ajouter une plus grande quantité d'acide.

On précipite alors le cuivre avec 20 centimètres cubes d'une solution à 10 $^0/_0$ de sulfocyanate de potassium ; le tout est chauffé au bain-marie ou sur un bain de sable jusqu'à ce que le liquide qui surnage soit devenu parfaitement clair.

On filtre ensuite le précipité à travers une couche d'amiante épaisse de 1/8 de pouce et on l'introduit dans un entonnoir en porcelaine de 1 pouce 1/2 en se servant de la trompe à vide.

Le précipité avec la pulpe d'amiante est alors placé dans un gobelet de verre ; on ajoute en remuant 2 à 3 centimètres cubes de soude caustique à 10 $^0/_0$.

Le liquide est chauffé à 60° ou 70° ; puis on le laisse reposer quelques minutes ; il est alors prêt à être titré.

L'opération comprend deux phases : dans la première, on verse le permanganate jusqu'à ce que la teinte jaune de l'hydrate de cuivre (qui a été précipité par la soude) ait disparu et que le liquide ait pris une teinte verdâtre.

Dans la seconde partie de l'opération, on ajoute lentement, sans cesser de remuer, de l'acide sulfurique dilué (1 : 5) et, lorsque le liquide est absolument clair, on ajoute un peu plus d'acide, on élève la température à 60°-70° et on continue le titrage jusqu'à l'apparition de la teinte rose habituelle.

Si un précipité venait à se former, on ajouterait de l'acide.

Il faut, pour oxyder le cuivre, environ 1/6 de la quantité de permanganate à employer dans le titrage que l'on effectue ensuite.

30 à 40 minutes en moyenne suffisent pour un dosage.

Les réactions peuvent être résumées en une seule équation :

$$10\,CuCAzS + 7\,K^2Mn^2O^8 + 21\,H^2SO^4\ 7\,K^2SO^4 + 14\,MnSO^4 + 10\,HCAz + 10\,CuSO^4 + 16\,H^2O.$$

On voit donc que 10 atomes de cuivre à l'état d'oxyde de cuivre sont oxydés par 7 molécules de permanganate.

Pour déterminer la proportion de cuivre contenue dans celui-ci, il suffira de multiplier le titre en fer fer par 0,1602.

Détermination de l'oxygène dans le cuivre, par L. Archbutt (*Analyst*, 1900, 25, 253).

En 1896, mécontent des méthodes alors en usage pour la détermination de l'oxygène dans le cuivre, Blount a décrit un procédé (*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1896, 296), dans lequel le métal est fondu dans un courant d'hydrogène, et l'eau produite est absorbée dans un tube d'acide sulfurique taré

Mais Archbutt estime que l'extrême chaleur nécessaire dans la méthode ci-dessus est assez gênante et qu'il est possible d'obtenir des résultats rigoureusement exacts en modifiant le procédé original de Hampe (*Zeits. anal. Chem.*, 1874, 176).

On pèse dans un tube spécial en verre d'Iéna 30 à 40 grammes de tournure de cuivre assez fine pour passer à travers un tube de 1/8 de pouce de diamètre ; ce cuivre a été débarrassée de sa graisse par l'éther et séché à l'étuve, puis dans un exsiccateur.

Le tube en verre d'Iéna a, en tout, 205 millimètres de long et 5 millimètres de diamètre.

Il s'élargit au centre en une cuvette cylindrique de 65 millimètres de long et 31 millimètres de diamètre.

On le tient au-dessus d'une flamme de Bunsen dans une enveloppe en tôle revêtue d'un carton d'amiante.

Le tube est relié à un appareil qui produit l'hydrogène pur assez lentement pour que tout le sublimé de As^2O^3 se trouve réduit à l'intérieur du tube.

On chauffe au rouge pendant 1 heure et on peut finalement se rendre compte de la perte en poids du cuivre.

Le tableau ci-joint donne les résultats obtenus sur six échantillons de métal par la méthode de fusion de Blount et par Archbutt, comme il a été dit ci-dessus ; la différence constatée pour le troisième échantillon (voir le tableau) est probablement due à ce fait que la substance était en trop gros fragments pour que Blount ait pu en employer une quantité suffisante.

	Blount	Archbutt
1.	0,18	0,17
2.	0,22	0,21
3.	0,05	0,003
4.	0,03	0,03
5.	0,13	0,12
6.	0,25	0,25

Nouvelle méthode pour doser l'or et l'argent dans les pyrites, par W. Buddéus (*Chem. Zeit.*, 1900, 24, 922 923).

Les méthodes ordinaires sont : le grillage avec du plomb dans des coupelles au moufle ou la fusion avec du plomb et un fondant.

La première de ces méthodes est plus exacte, mais elle est très coûteuse en raison de la grande quantité de substances employées et aussi du temps exigé. Même très satisfaisants, les résultats sont, *jusqu'à un certain point, trop bas, par suite de la volatilisation due à la haute température du moufle* et aussi à ce que le métal précieux reste fixé dans le régule qui se forme toujours entre le plomb et la scorie.

Dans la méthode de l'auteur, la prise d'essai est broyée de manière à pouvoir passer dans un tamis de 300 à 400 mailles par centimètre carré ; 100 grammes (pour une substance contenant 50 grammes et plus d'or par 1 000 kilos) ou 200 grammes (pour celle qui contient moins de 50 grammes par 1 000 kilos) du minerai sont placés dans un creuset qu'on choisira de préférence en terre blanche de Paris et d'une contenance de 70 à 130 ou 140 centimètres cubes, selon le poids de minerai sur lequel on opère.

Le creuset légèrement couvert est alors placé dans un moufle chauffé au rouge pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, jusqu'à ce qu'on ne voie plus du tout la flamme de soufre. On le fait refroidir ensuite sur une plaque de fer, puis on vide le contenu dans un gobelet de verre ou dans une capsule de porcelaine d'une capacité de 1 à 2 litres.

Le minerai grillé, qui consiste surtout en sulfure de fer, n'est que légèrement agrégé et se détache facilement du creuset (le résidu peut s'enlever avec une brosse en poils de chameau).

On constate généralement que la masse a pris la forme de la surface intérieure du creuset, mais qu'il n'a pas besoin d'être divisé. On le traite aussitôt par un mélange (250-500 centimètres cubes) d'acide chlorhydrique ordinaire, exempt d'arsenic, dans son volume d'eau.

Lorsqu'on a laissé reposer pendant 1 heure dans un endroit chaud, on ajoute 250 à 500 autres centimètres cubes du mélange acide et on fait bouillir le tout pendant quelque temps.

Le sulfure de fer qui forme les 8/9 du total se dissout rapidement, abandonnant tout l'or et l'argent avec la silice et l'argile de la gangue.

Une fois le sulfure décomposé, la solution est diluée avec de l'eau jusqu'à ce que la capsule soit presque pleine ; puis on filtre.

Le résidu est lavé deux ou trois fois à l'eau, puis séché, transvasé avec le filtre en papier dans un creuset de Hesse d'une contenance de 150 à 300 centimètres cubes, mélangé au moyen d'une spatule avec 50 à 100 grammes de plomb d'essai et 5 à 10 grammes de borax et finalement fondu au moufle.

On recommande d'employer 100 à 200 grammes d'un mélange à parties égales d'acétate de plomb et de soude anhydre, de préférence au plomb d'essai.

Après refroidissement, on brise le creuset ; le plomb est détaché et coupellé immédiatement ; on sépare ensuite l'or et l'argent par les procédés ordinaires.

Le prix de revient d'un essai sur 200 grammes de minerai, selon l'ancienne méthode qui nécessite

l'emploi de 1 400 grammes de plomb pur (à 1 mark 20 le kilo) de 60 coupelles, et en évaluant à 1 mark le chauffage et la main-d'œuvre, est de 3 marks 88 ; tandis que, par la nouvelle méthode qui demande 500 centimètres cubes de HCl, 100 grammes de plomb d'essai et un creuset, le prix de revient, en comptant le chauffage et la main-d'œuvre, varie entre 0 mark 37 et 0 mark 72.

Les résultats sont d'une exactitude rigoureuse et concordent entre eux ; les essais de contre-épreuve ne diffèrent jamais de plus d'un milligramme.

Les résultats, ainsi que le prouvent les expériences de comparaison qu'on a citées, sont uniformément plus élevés que ceux obtenus par l'ancienne méthode.

Méthode de dosage de l'alcali libre dans les savons.

Par **M. R. E. Divine**.

(*Journal of the American Chemical Society*, 1900, p. 693.)

La méthode que je vais décrire nécessite les trois liqueurs titrées suivantes :

1° Acide chlorhydrique déci-normal ;

2° Solution alcoolique de soude déci-normale ;

3° Solution alcoolique d'acide stéarique déci-normal.

Les liqueurs 2 et 3 doivent être rigoureusement équivalentes entre elles, et on les titre à chaud, en présence de phénolphtaléine.

On dissout 2 grammes de savon (qu'il n'est pas nécessaire de dessécher) dans 50 centimètres cubes d'alcool, l'opération étant faite dans un ballon d'environ 300 centimètres cubes de capacité. On y verse alors l'acide stéarique déci-normal en quantité suffisante pour neutraliser l'alcali libre de 2 grammes de savon, et on ajoute de la phénolphtaléine Le ballon est ensuite fermé au moyen d'un bouchon qui laisse passer un tube de verre de 30 pouces de longueur et d'environ 1/4 de pouce en diamètre, tube dont l'extrémité inférieure est effilée ; il fait office de réfrigérant à reflux On chauffe, pendant une demi-heure, au bain-marie ; la solution doit alors être parfaitement claire et neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine S'il n'en était pas ainsi, on ajouterait une nouvelle portion d'acide stéarique, et on chaufferait de nouveau, pendant une vingtaine de minutes. On enlève le ballon du bain-marie, on l'abandonne pendant quelques minutes, et on titre à la soude déci-normale.

La différence entre le nombre de centimètres cubes d'acide stéarique ajouté et le nombre de centimètres cubes de soude consommée, pour rétablir la réaction neutre, représente l'alcali libre que renferme la prise d'essai.

Pendant qu'on chauffe le premier ballon, on prélève une nouvelle prise d'essai de 2 grammes de savon, on ajoute 50 centimètres cubes d'alcool, et on abandonne au bain-marie bouillant.

Lorsque la première détermination est terminée, on évalue l'alcali total sous forme de carbonate. On ajoute alors, dans le deuxième ballon, du chlorure de baryum à 10 % en quantité suffisante pour précipiter l'alcali trouvé (1), on chauffe, pendant quelques minutes, et titre à l'acide stéarique déci-normal en présence de phénolphtaléine. Ce titrage doit être fait avec précaution, on ne doit pas opérer trop rapidement et il faut bien agiter, parce que l'hydrate de sodium (ou de potassium) réagit avec le chlorure de baryum ajouté pour former du chlorure de sodium et de l'hydrate de baryum Comme l'alcool renferme souvent de l'anhydride carbonique, il faut faire un essai à blanc, en opérant sur 50 centimètres cubes de substance. Le nombre de centimètres cubes d'acide stéarique consommé représente la quantité nécessaire pour neutraliser les alcalis caustiques que renferment 2 grammes de savon, et la différence entre l'alcali total et l'alcali caustique permet d'évaluer le carbonate.

Il faut éviter l'emploi de bouchons en liège, par suite de la présence de soufre qui décolore une solution alcoolique de phénolphtaléine.

Exemple : 2 grammes de savon et 15 centimètres cubes d'acide stéarique N/10 ; soude N/10 consommée : 3,2 c. c. Par conséquent 15 — 3,2 = 11,8 c. c. d'acide stéarique N/10 équivalent à l'alcali libre total.

Pour neutraliser l'alcali caustique dans l'échantillon traité par le chlorure de baryum, on a employé 4,1 c. c. d'acide stéarique N/10. 50 centimètres cubes d'alcool nécessitent 0,2 c.c. NaOH N/10 ; dès lors : 4,1 + 0,2 = 4,3 c. c. d'acide stéarique N/10, pour neutraliser l'alcali caustique libre.

11,8 — 4,3 = 7,3 c. c. d'acide stéarique, pour neutraliser l'alcali carbonaté

1 centimètre cube d'acide stéarique N/10 = 0,004 gr. NaOH ou 0,0053 Na^2CO^3.

Donc, le savon analysé renferme 0,86 % NaOH et 1,99 % Na^2CO^3.

---

(1) 1 centimètre cube d'acide stéarique N/10 = 0,0122 gr. $BaCl^2, 2H^2O$ ou 0,122 c. c. de $BaCl^2$ à 10 %.

Nouveau procédé de dosage de l'alcali total, de l'alcali libre et de l'alcali carbonaté dans les savons.

Par MM. **R. Henriques** et **O. Mayer.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1900, p. 785.)

Un seul procédé peut être employé, lorsqu'il s'agit de déterminer, en même temps que les alcalis des acides gras, les alcalis libres et les alcalis carbonatés, qui se rencontrent, le plus souvent en petites quantités (2-5 %), dans la plupart des savons de ménage. Ce procédé est basé sur l'emploi de l'alcool absolu qui dissout les savons alcalins et l'alcali libre, tout en laissant apparemment intact l'alcali carbonaté. Malheureusement, ce dernier est assez fortement soluble dans l'alcool absolu, et, de plus, la forte teneur en eau de tous les savons ne permet pas l'application directe du procédé en question aux savons. On est forcé de dessécher fortement le savon à analyser, et même alors on a à surmonter bien des difficultés [1]. D'autre part, — et ceci est le point le plus faible du procédé — l'alcali libre se carbonate partiellement, ce qui conduit à des résultats tout à fait erronés.

Le petit appareil, dont voici la description, permet de déterminer, d'une manière fort simple et avec la plus grande exactitude, non seulement l'alcali libre et l'alcali carbonaté, mais encore un certain nombre d'autres constantes, de sorte que l'analyse complète d'un savon peut être effectuée très rapidement et sans difficulté. Il consiste en un matras d'Erlenmeyer (400 centimètres cubes de capacité), muni d'un bouchon à trois trous. L'un des trous est destiné à recevoir un petit entonnoir à robinet (environ 100 centimètres cubes), les autres laissent respectivement passer un tube adducteur pour l'air et un tube abducteur. L'air arrivant par le premier est préalablement débarrassé de son acide carbonique, en traversant un flacon laveur rempli de lessive de soude forte ; le tube plonge dans un flacon dessiccateur rempli d'acide sulfurique concentré. Ce dernier est suivi d'un tube à chlorure de calcium et d'un appareil à potasse taré, destiné à retenir l'anhydride carbonique provenant de la décomposition du savon.

Enfin un aspirateur, bouteille de 3 litres munie d'un siphon et d'une pince à vis, complète l'appareil fort simple.

Voici maintenant le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés. On place 5-10 grammes de savon dans le matras d'Erlenmeyer, on les dissout dans environ 100 centimètres cubes d'eau chaude et laisse refroidir. On relie alors le matras aux autres parties de l'appareil, et, après s'être assuré que tout le système ferme bien hermétiquement, on verse, dans l'entonnoir à robinet, de l'acide chlorhydrique dilué On peut en prendre un excès quelconque, lorsqu'il ne s'agit que de déterminer l'alcali carbonaté, mais si l'on veut connaitre, en même temps, la proportion d'alcali libre en présence, il faut employer un volume exactement mesuré d'acide demi-normal. Dans tous les cas, ce volume doit être supérieur à celui qui est nécessaire à la décomposition complète du savon ; la prise d'essai étant de 5-10 grammes, 50 centimètres cubes d'acide mi-normal suffisent. On laisse tomber l'acide dans la liqueur savonneuse, on rince l'entonnoir, on ferme le robinet et on laisse passer à travers l'appareil un lent courant d'air. On commence alors à chauffer faiblement le matras, et c'est précisément l'intensité de la source de chaleur qui détermine la régularité de la décomposition du savon. Il convient de régler le bec de Bunsen de telle manière que la flamme ait les dimensions d'une noisette. Au bout de 30 45 minutes, à supposer que la décomposition marche régulièrement, les acides gras doivent former une couche claire et fondue, et toute la liqueur doit avoir atteint *presque* le point d'ébullition.

Lorsque les premières gouttelettes d'eau condensée commencent à arriver dans le tube abducteur, on éloigne la source de chaleur, et on laisse agir encore (30-60 minutes) le courant d'air, pour balayer complètement l'anhydride carbonique et l'amener dans l'appareil à potasse. Il suffit alors de peser celui-ci et d'exprimer l'augmentation de poids en carbonate.

Lorsqu'il s'agit de déterminer, en même temps, l'alcali libre, il faut procéder de la manière suivante : Après absorption de tout l'anhydride carbonique, on démonte l'appareil, on lave bien l'entonnoir à robinet, en recevant l'eau de lavage dans la solution savonneuse que l'on porte encore une fois à une température voisine du point d'ébullition, et on continue, comme pour la détermination de l'indice de Hehner, c'est-à-dire qu'on recueille sur un filtre les acides gras insolubles et on les lave à l'eau chaude, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. On titre alors la lessive aqueuse totale à la soude mi-normale, en tenant compte de l'acide chlorhydrique mi-normal employé à la décomposition du savon.

On obtient de cette manière l'*alcalinité totale*.

D'autre part, on dissout les acides gras, insolubles dans l'alcool chaud, et la solution alcoolique obtenue est titrée avec une lessive alcoolique de soude mi-normale, ce qui fournit l'alcali combiné aux acides gras

En désignant par :

a) L'alcalinité totale ;

b) L'alcali correspondant à CO^2 ;

c) L'alcali correspondant aux acides gras ;

le tout exprimé en NaOH ou en KOH, en grammes ou en unités pour cent de savon, il est clair que la valeur a b c représente l'*alcali libre*, les silicates et borates alcalins pouvant être négligés, dans le cas qui nous occupe.

---

(1) Cf. Ed. Spaeth. — *Zeitschr. angew. Chem.*, 1896, 5.

Les résultats que donnent les procédés décrits sont très exacts, et une analyse complète peut facilement être exécutée en 2-3 heures De plus, ils permettent, en même temps, de déterminer ou de calculer quelques autres constantes. La solution alcoolique neutralisée des acides gras fournit la teneur en *savon pur*, l'indication la plus importante pour l'appréciation d'un savon.

Il suffit d'exposer cette solution alcoolique de peser le résidu obtenu et d'en défalquer la teneur en alcalis trouvés, pour avoir la teneur en acides gras, et on connaîtra, en même temps, l'indice acide et le poids moléculaire moyen de ces derniers.

Nous devons ajouter cependant que notre procédé ne donne pas, dans quelques cas, des résultats à l'abri de tout reproche. Lorsqu'on a affaire à des savons contenant des acides gras, solubles dans l'eau chaude, il ne suffit pas de déterminer seulement l'indice de Hehner, il faut encore évaluer l'acidité totale et cela soit dans la burette Huggenberg [1], soit dans un entonnoir séparateur ordinaire.

On décompose le savon au moyen d'une quantité pesée d'acide éthéré, on déplace la lessive acide, et, en neutralisant la solution éthérée au moyen d'une lessive alcaline titrée, on obtient le *savon pur* qui permet de déterminer la teneur en *acides gras totaux*.

Dosage de la graisse dans le lait condensé sucré.

Par **M. Joseph F. Geisler.**

(*Journal of the American Chemical Society*, 1900, p. 637.)

Comme l'indique son nom, le lait condensé est un lait plus au moins concentré, préparé en éliminant par évaporation ou par distillation une portion considérable de l'eau contenue dans le liquide initial.

La concentration est généralement poussée à un degré répondant aux exigences du commerce, à moins que le degré de concentration ne soit stipulé par la loi. D'une manière générale, les produits de cette nature peuvent être divisés en deux catégories : lait condensé non sucré et lait condensé additionné d'une forte proportion de sucre de canne. Dans ces dernières années, le lait condensé a pris rang parmi les produits alimentaires très répandus, et à ce titre il fait fréquemment l'objet de recherches analytiques.

Tandis que certains fabricants s'honorent en lançant un produit de couleur et de consistance uniforme et d'une pureté irréprochable, d'autres fabriquent de propos délibéré des produits falsifiés.

L'analyse du lait n'offre pas de difficultés spéciales au chimiste expérimenté, mais il n'en est pas de même de l'analyse du lait condensé sucré qui est une véritable pierre d'achoppement sur le chemin de bon nombre de chimistes. C'est ainsi que, dernièrement, un article intitulé : « Méthode d'analyse du lait condensé » a été publié par M. F S. Hyde, article qui a attiré l'attention des intéressés. Or les résultats qu'il donne de l'analyse de 17 échantillons sont tellement en désaccord avec la composition du lait condensé du commerce que le chimiste expérimenté n'a qu'à examiner les méthodes d'analyse employées par l'auteur pour trouver immédiatement les sources d'erreur. Il est notoire que ce qu'il y a de plus facile dans un travail analytique, c'est d'inventer une méthode d'analyse. Sans entrer dans le détail de l'article qui vient d'être mentionné, je citerai les passages suivants qui ont une importance capitale pour l'application des lois sur les denrées alimentaires.

La loi de l'Etat de New-York stipule qu' « il ne sera pas fabriqué de lait condensé à moins que la proportion de matière sèche n'y soit équivalente à 12 $^0/_0$ de matière sèche dans le lait crû et que 25 $^0/_0$ de cette matière sèche ne soient représentés par la graisse de lait. »

« D'ordinaire, la proportion de graisse dans le lait condensé est inférieure à 10 $^0/_0$ en poids total produit et constitue par conséquent moins de 25 $^0/_0$ de la matière sèche totale. »

« Le lait de vache employé dans la fabrication peut ne pas répondre aux exigences de la loi, et, quel que soit le degré de concentration du produit, sa composition n'atteindra pas les limites assignées par la loi. Dans ces conditions, le fabricant se trouve exposé à des poursuites, sans qu'il y ait de sa faute. »

L'expérience acquise dans l'analyse du lait condensé m'a appris que les articles du commerce contiennent, sauf de rares exceptions, moins de 25 $^0/_0$ de graisse par rapport au poids de la matière sèche. Si, comme le suppose l'auteur, le lait employé dans la fabrication ne répond pas aux stipulations de la loi, le fabricant ne serait quand même pas exposé aux poursuites, puisque la concentration ne modifie pas sensiblement le rapport entre le poids de la matière sèche et celui de la graisse, et que la loi ne définit pas le degré de concentration.

A côté de la condensation insuffisante, on croit généralement que l'écrémage du lait est la principale tentation de fraude à laquelle succombent les fabricants. Pour démontrer l'écrémage, il faut pouvoir déterminer exactement la graisse contenue dans le lait conservé — en admettant que la graisse trouvée soit de la véritable graisse de beurre. En d'autres termes, le fait d'avoir trouvé la proportion voulue de graisse ne prouve pas encore que le lait n'ait pas été falsifié On a déjà tenté d'enlever la graisse naturelle contenue dans le lait et de lui substituer une autre graisse dans le lait condensé, d'où la mention spéciale de « graisse de beurre ».

Dans le lait condensé non sucré, le dosage de la graisse ne présente pas de difficulté particulière, surtout depuis l'adoption de la méthode Adams [2]. La surface considérable qu'offre l'appareil d'extrac-

---

(1) *Zeitschr. Œffentl. Chem.*, 1898, 163.
(2) *The Analyst.*, mars 1885.

tion facilite l'épuisement rapide de la matière sèche du lait. Les chimistes ont vite reconnu les avantages de la méthode Adams, et ils l'emploient pour le dosage de la graisse dans le lait sucré. Mais cette méthode n'est pas non plus exempte d'inconvénients et, à moins de précautions spéciales, elle ne fournit pas de résultats exacts

La plupart des chimistes se servent de la méthode Adams en opérant comme il suit :

Dans un appareil Soxhlet, on épuise à fond du papier à filtrer blanc et épais par de l'éther, et sur un carré de ce papier, on laisse tomber 5 centimètres cubes de lait étendu (correspondant à 2 grammes de lait condensé . Le papier doit être assez grand pour absorber la totalité du liquide. Pour éviter la formation de taches irrégulières, le lait est étendu sur le carré au moyen d'une bande étroite de même papier. Après dessiccation à l'air, le papier est enroulé de façon à former un cylindre peu serré, et séché au bain d'air à 100° pendant 1 heure et demie environ.

« On épuise ensuite la graisse pendant 2 heures par l'éther dans l'appareil Soxhlet, et l'on répète l'opération pendant une nouvelle durée de 1 heure et demie. La seconde opération fournit moins de 4 milligrammes de graisse et quelquefois rien du tout. Les déterminations se font en double. L'écart entre les résultats des deux analyses est au maximum de 0,2 %; d'ordinaire, il ne dépasse pas 0,1 % ».

En somme la méthode Adams, telle qu'elle est employée pour l'analyse du lait condensé sucré, consiste à faire absorber, par un papier à filtrer de 50 à 60 pouces carrés de surface, 2 grammes de lait condensé étendu de manière à faire 5 à 6 centimètres cubes, et à épuiser ensuite la graisse au moyen d'éther ou d'éther de pétrole.

La quantité de lait condensé à employer pour l'analyse, le dissolvant et la méthode d'extraction jouent un rôle important. Si l'éther n'est pas complètement sec et exempt d'alcool, le papier s'engorge trop pour permettre l'extraction totale de la graisse. Même avec de l'éther complètement sec ou de l'éther de pétrole, il peut se produire des pertes qui s'élèvent à 0,5 %. On peut s'en convaincre en faisant tremper, après l'extraction de la graisse, le papier jusqu'à élimination des matières solubles du lait, faisant sécher et épuisant encore une fois par l'éther ou l'éther de pétrole. Dans la plupart des cas, on obtient de cette manière une nouvelle portion de graisse.

L'extraction directe par l'éther pendant 4 heures laisse dans le résidu sur le papier des quantités variables de graisse. Les autres dissolvants fournissent des résultats analogues. Lorsqu'on emploie 2 grammes de lait condensé par rouleau de papier, il convient, après la première extraction, de tremper le rouleau dans l'eau, de le faire sécher et de l'épuiser de nouveau par le solvant volatil. 49 expériences ont accusé, pour la seconde extraction, des différences variant de 0,27 à 1,2 %, c'est-à-dire que, si l'on n'avait pas pris la précaution de faire tremper les rouleaux dans l'eau et de les épuiser à nouveau par l'éther, les proportions de graisse trouvées dans les échantillons de lait condensé auraient été de 0,27 à 1.2 % inférieures à la réalité.

Ces différences sont principalement dues à la teneur variable en sucre de canne des différents échantillons. Comme la durée de l'extraction de ces échantillons variait de 2 heures et demie à 4 heures, j'ai fait une série d'expériences dans des conditions bien définies. Les rouleaux (bandes de papier de 22 pouces sur 2 pouces 1/2) préalablement épuisés par l'alcool et l'éther, ont été de nouveau épuisés pendant 5 heures par le dissolvant employé subséquemment. Sur les huit rouleaux ainsi traités et exempts de matière extractive, deux ont été employés dans un appareil Soxhlet rempli d'éther de pétrole et deux autres dans un appareil contenant un mélange d'éther de pétrole (15 %) et d'éther éthylique. La première extraction a duré 3 heures, la seconde 2 heures Après la première extraction, les rouleaux ont été retirés, séchés et trempés dans l'eau jusqu'à élimination de toute matière soluble. Ils ont alors été séchés et de nouveaux épuisés par les dissolvants respectifs pendant 2 heures. Voici les résultats obtenus :

ETHER DE PÉTROLE

Lait employé		Graisse obtenue	
2,0355 gr.	Première extraction	0,160 gr.	7,86 %
	Seconde extraction	0,013 »	0,63 »
			8,49 %
2,0815 »	Première extraction	0,158 »	7,59 %
	Seconde extraction	0,015 »	0,72 »
			8,31 %

MÉLANGE D'ÉTHER DE PÉTROLE ET D'ÉTHER

Lait employé		Graisse obtenue	
2,0645 gr.	Première extraction	0,156 gr.	7,35 %
	Seconde extraction	0,017 »	0,82 »
			8,37 %
2,035 »	Première extraction	0,1605 »	7,88 %
	Seconde extraction	0,012 »	0,58 »
			8,46 %

Résultats obtenus en traitant comme il a été indiqué plus haut 1 gramme de lait condensé :

1,0235 gr. ont fourni	0,0854 gr. de graisse, soit	8,35 °/₀
1,0840 » »	0,0917 » » » . . .	8,46 »

L'épuisement direct, par l'éther de pétrole pendant 5 heures dans la première opération et pendant 2 heures après le traitement à l'eau, a donné les nombres suivants :

Lait employé		Graisse obtenue	
2,0395 gr.	Première extraction	0,1590 gr.	7,795 °/₀
	Seconde extraction.	0,0135 »	0,661 »
			8,456 °/₀
2,0013 »	Première extraction	0,1550 »	7,699 °/₀
	Secende extraction.	0,0155 »	0,769 »
			8,468 °/₀

Les chimistes qui ont fait des essais comparatifs ont sans doute acquis la certitude que 1 gramme de lait condensé, épuisé pendant 4 à 5 heures par l'éther de pétrole, l'éther éthylique anhydre ou un mélange d'éther éthylique et d'éther de pétrole, rend la totalité de sa graisse à 0,2 °/₀ près. La perte dépasse rarement 0,2 °/₀. La quantité de lait à employer par rouleau varie beaucoup. La mode de prélèvement de l'échantillon et de son transfert au papier présente une certaine importance. La quantité de lait condensé employée par rouleau variant de 0,5 gr. à 2 grammes, il est évident que la marge de sûreté peut être dépassée dans les deux sens, c'est-à-dire que la quantité maxima peut être trop grande pour que l'extraction de la graisse soit complète, tandis que la quantité minima peut être trop petite pour donner des résultats estimables, 1 milligramme de différence dans le poids de la graisse représentant 0,2 °/₀. Pour l'analyse courante, on peut se contenter de faire absorber par un rouleau de papier *exempt de graisse* 1 gramme de lait condensé et d'épuiser ensuite directement pendant 4 à 5 heures par l'éther de pétrole ou par un mélange d'éther éthylique et d'éther de pétrole.

En s'entourant des précautions voulues, on arrive facilement à doser la graisse dans le lait condensé sucré à 0,2 °/₀ près. Lorsqu'on prend pour l'analyse 2 grammes de lait condensé, les résultats ne sont pas tout à fait sûrs, à moins que le rouleau épuisé et séché ne soit trempé dans l'eau, séché et épuisé de nouveau par le dissolvant volatil. L'éther éthylique lavé à l'eau, agité ensuite avec de la glycérine concentrée et séparé par distillation, rend les mêmes services, dans l'extraction de la graisse, que l'éther de pétrole et possède sur celui-ci d'autres avantages. L'éther de pétrole du commerce doit être soumis à la distillation fractionnée avant de peuvoir être employé pour l'extraction.

Le fait que la présence de sucre de canne empêche l'extraction de la graisse par les dissolvants devient patent lorsque la graisse est dosée en laissant déposer 4 grammes de lait condensé sur des fibres d'amiante contenues dans un petit tube et épuisant, après dessiccation, par l'éther de pétrole. Cette méthode a été l'instrument de condamnations injustes et injustifiées d'un grand nombre de produits du commerce. Il a été démontré que, par cette méthode, l'extraction de la graisse était très incomplète. Les résidus d'extraction renfermaient souvent de 2 à 3 °/₀ de graisse. En faisant macérer les résidus dans l'eau, séchant et épuisant par l'éther de pétrole, il était facile de récupérer ces quantités additionnelles de graisse.

La fréquence des condamnations injustes, infligées aux fabricants de lait condensé, doit rendre les chimistes particulièrement circonspects lorsqu'ils donnent leur avis sur la question de savoir si un lait condensé incriminé a été écrèmé ou non. On connaît des cas où des laits condensés très sucrés et d'une pureté indubitable ont été condamnés comme falsifiés sur la foi du chimiste qui a trouvé une teneur trop faible en graisse (3,8 °/₀ comme minimum, et 5,5 à 6,8 °/₀ dans un grand nombre d'échantillons analysés), alors que l'emploi d'une méthode d'analyse plus exacte a démontré la présence de plus de 8 °/₀ de graisse dans tous les produits incriminés.

Une différence de 0,5 °/₀ dans la teneur en graisse du lait condensé a une grande importance pour l'application de la loi qui définit la proportion de graisse dans la matière sèche du lait. Il en est surtout ainsi lorsqu'on emploie la méthode Ritthausen pour le dosage des matières albuminoïdes, toute erreur en moins dans le dosage de la graisse venant augmenter d'autant la proportion de matières protéiques. Il en résulte une modification apparente tellement accentuée de la composition du lait, que certains chimistes n'hésitent pas à conclure à une falsification. C'est de cette manière que s'expliquent les divergences entre les résultats analytiques concernant l'excédent de matières protéiques sur la graisse dans nombre de produits examinés. S'il y a doute, il convient de contrôler les résultats en dosant dans le lait l'azote par la méthode Kjeldahl.

Conclusion

Lorsqu'on emploie 2 grammes de lait condensé sucré avec « rouleau Adams », on ne saurait compter sur une extraction complète de la graisse en épuisant directement le rouleau par un dissolvant approprié pendant 4 à 5 heures. Dans l'analyse courante, on obtiendra, avec 1 gramme de lait par rouleau *exempt de graisse* et 4 à 5 heures d'extraction directe, des résultats qui ne sortiront pas des limites de l'erreur d'expérience inhérente aux méthodes compliquées. La méthode basée sur l'emploi de tubes garnis d'amiante ne donne pas de résultats acceptables, à moins que les tubes ne soient, après la première extraction, macérés dans l'eau, séchés et épuisés de nouveau. Les détails du *modus operandi*, surtout en ce qui concerne le rapport entre le poids du lait à employer et celui de l'amiante, peuvent sans doute être réglés de façon à ce que les résultats fournis par cette méthode ainsi modifiée soit aussi sûrs que

ceux obtenus par d'autres méthodes. Les facteurs qui entrent dans toute méthode pour le dosage de la graisse dans le lait condensé sucré montrent qu'une différence de ± 0,1 % est possible dans les résultats et que toute méthode qui ne dépasse pas cette limite est acceptable pour les besoins de la pratique.

Dosage de la graisse dans le lait condensé par la méthode de Babcock, par M. E. H. Farrington (*American Chemical Journal*, 1900, p. 267).

La méthode de Babcock est universellement employée au dosage de la graisse dans tous les produits de laiterie, y compris le lait condensé exempt de sucre. Mais il n'existe aucune autre méthode pour doser la graisse dans le lait condensé renfermant du sucre de canne. Au lieu d'obtenir une couche de graisse bien claire, on obtient une substance noire, floconneuse qui se rassemble dans le col de la fiole d'essai, et il devient tout à fait impossible de voir l'échelle graduée. Bien des tentatives ont été faites pour obtenir une séparation bien nette, soit en employant plus ou moins d'acide, soit en se servant d'acides de différentes concentrations, mais ces modifications n'ont pas suffi à surmonter les difficultés De même, l'extraction par l'éther ne donne pas de bons résultats, de sorte que les chimistes ne possèdent aucune méthode, lorsqu'il s'agit de doser la graisse dans le lait condensé, additionné de sucre de canne. Or, il est certain que, dans ce cas, c'est l'excès de sucre de canne qui empêche la séparation bien nette de la graisse, de sorte qu'il faut, avant tout, éliminer ce sucre, avant de procéder au dosage de la graisse. Je suis arrivé à ce résultat, en faisant subir à la méthode de Babcock quelques légères modifications.

Pour éliminer le sucre, sans entraîner de la graisse en même tempe, je me suis servi d'abord de fioles à deux cols. L'un de ces cols portait la graduation ordinaire, l'autre, de même diamètre et de même longueur, se prolongeait jusqu'au fond de la fiole. A l'aide de ce second col, la solution sucrée peut être siphonnée, après que le lait a été caillé par quelques gouttes d'acide. Un certain nombre d'essais faits avec cette fiole m'avaient montré que le sucre peut être éliminé, de cette manière, et qu'on peut obtenir une couche graisseuse bien claire, en terminant l'opération de la manière ordinaire. Mais bientôt, j'avais constaté que le col secondaire est superflu, et que la portion aqueuse peut être enlevée par le col gradué. Il suffit de faire tourner les fioles à essais dans une centrifugeuse actionnée par la vapeur, et cela avec une rapidité telle que le lait caillé se prenne en un gâteau plus ou moins dur, ne se brisant pas lorsque la partie aqueuse est déversée.

Je vais décrire brièvement le mode opératoire adopté, ce qui permettra de saisir plus facilement la méthode employée.

On opère sur 40-60 grammes de lait condensé que l'on place dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes, on y ajoute 100 centimètres cubes d'eau, pour dissoudre la prise d'essai. On remplit alors le ballon au trait de jauge au moyen d'eau, et, après avoir bien mélangé, on prélève 17,6 c.c. qu'on laisse couler dans une fiole de Babcock. On ajoute environ 3 centimètres cubes d'acide sulfurique tel qu'il est ordinairement employé pour l'analyse du lait, et on agite fortement ce mélange acide. L'acide coagule le lait, et le coagulum et le liquide se séparent plus ou moins. Pour compléter cette séparation et rendre le coagulum dur, la fiole à essais est soumise, pendant 6 minutes environ, à l'action de la centrifugeuse, actionnée par une turbine chauffée à la vapeur. La place où l'on fait cette opération doit avoir une température de 200° F. environ. Après cette première agitation, la fiole est enlevée de la centrifugeuse, en ayant soin que le gâteau de lait caillé ne se brise pas et on déverse la presque totalité de liquide ou de solution sucrée. On verse alors dans la fiole 10 centimètres cubes d'eau, pour dissoudre le restant de sucre on ajoute une nouvelle portion de 3 centimètres cubes d'acide, et on centrifuge une seconde fois. On décante la couche liquide, et ce second lavage élimine une quantité de sucre suffisante pour ne plus gêner les opérations ultérieures. Le coagulum resté dans la fiole est agité avec 10 centimètres cubes d'eau, l'émulsion ainsi obtenue est additionnée de 17,5 c.c. d'acide sulfurique, et le dosage est terminé de la manière ordinaire.

Dosage de la graisse dans le lait condensé, par M. A. E. Leach (*The Journal of the American Chemical Society*, 1900, p. 589).

La méthode que j'ai adoptée, pour doser la graisse dans le lait condensé, est une modification de la méthode de Babcock, et voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté. On prélève 40 grammes de lait condensé que l'on dissout dans l'eau, et on porte le volume de la solution à 100 centimètres cubes. Après avoir bien mélangé, on prélève 25 centimètres cubes de liqueur, soit 10 grammes de substance, qu'on laisse couler dans une fiole de Babcock. On y verse de l'eau jusqu'au col à peu près, et on traite par 4 centimètres cubes de solution de sulfate de cuivre, ayant la même concentration que la liqueur de Fehling ordinaire. On agite bien, et les matières protéiques précipitées, entraînant la graisse, sont rapidement séparées de la portion liquide, en soumettant l'émulsion à l'action de la centrifugeuse de Babcock, et cela de préférence à froid. Le liquide surnageant, contenant le sucre, est éliminé au moyen d'une pipette, le résidu est lavé à l'eau pure. Finalement, on ajoute une quantité d'eau suffisante pour avoir à peu près le volume normal de 17,6 c c., on traite par 17,5 c.c. d'acide sulfurique, et on continue l'opération comme s'il s'agissait d'une analyse de lait ordinaire par la méthode de Babcock. Le volume observé doit subir une légère correction, en ce sens qu'il faut le multiplier par la constante 1,8 pour obtenir la quantité de graisse en unités pour cent que contient le lait condensé examiné.

VARIA

Emploi de l'aluminium comme conducteur électrique

Par **M. J. B. C. Kershaw.**

(*The Electrical Review*, XLVIII, p. 125.)

La hausse du cuivre qui s'est produite depuis quelques années, et qui a pour origine une coïncidence de causes naturelles et artificielles qu'il est inutile de discuter ici, a rappelé l'attention sur la substitution possible de l'aluminium au cuivre dans l'établissement des canalisations électriques.

Prix comparés du cuivre et de l'aluminium

Pour comparer le prix de l'aluminium à celui du cuivre, lorsqu'il s'agit de l'emploi de ces métaux comme conducteurs, il est nécessaire de tenir compte de ce fait que la densité de l'aluminium est un peu inférieure au tiers de celle du cuivre, et que sa conductibilité, pour des fils d'égale section, ne représente que 50 à 53 % de celle du cuivre.

La formule suivante permet de calculer les prix relatifs de conducteurs en cuivre et en aluminium ayant même longueur et même capacité électrique :

$$\frac{S \times P \times c}{s \times p \times C}.$$

Dans cette formule, S, P et C représentent respectivement la densité, le prix et la conductibilité du cuivre ; s, p et c représentent les caractéristiques correspondantes pour l'aluminium.

Les caractéristiques sont actuellement les suivantes :

$S = 8{,}93$	$s = 2{,}68$
$C = 100$	$c = 59$
$P = £\ 91$ par tonne	$p = £\ 224$ par tonne

En portant ces valeurs dans la formule ci-dessus, nous avons le rapport :

$$\frac{8{,}98 \times 91 \times 59}{2{,}68 \times 224 \times 100} = \frac{798}{1\,000}\,\frac{\text{Cu}}{\text{Al}}$$

En d'autres termes, une dépense en cuivre de £ 798 équivaudra à une dépense en aluminium de £ 1 000, pour des fils d'égale longueur et d'égale capacité électrique. L'aluminium est donc beaucoup plus cher que le cuivre pour le même résultat à atteindre.

Toutefois, pour de grosses livraisons, le prix de l'aluminium peut être considérablement abaissé, et on a récemment passé aux Etats-Unis des marchés à 29 cents la livre, soit £ 135 la tonne. D'autres marchés ont été passés à la même date, en Angleterre, à £ 170 la tonne. En prenant le prix de £ 135, la formule devient :

$$\frac{8{,}93 \times 91 \times 59}{2{,}68 \times 135 \times 100} = \frac{1\,325}{1\,000} = \frac{\text{Cu}}{\text{Al}}.$$

Dans ce cas, c'est donc le cuivre qui est le plus cher.

Installations de transmissions en aluminium aux États-Unis et en Angleterre

Le bas prix auquel on livre l'aluminium aux Etats-Unis explique la facilité avec laquelle les ingénieurs l'ont adopté pour l'établissement de lignes électriques. Bien entendu, il ne peut pas être question de conducteurs isolés, la plus grande section du fil (1,68 : 1,00) rendant l'isolement impossible, économiquement du moins.

Voici quelques renseignements sur les principales transmissions à fil nu en aluminium récemment installées aux Etats-Unis.

A Niagara Falls il existe deux transmissions en aluminium. Ces deux lignes sont de très faible longueur, et l'on assure qu'elles fonctionnent d'une manière tout à fait satisfaisante.

La *Hartford Electric Light and Power Company* possède une canalisation entre sa station centrale de Tariffville et la ville de Hartford, soit une distance de 11 milles (1). Le diamètre du câble est de 0,75 pouce (2) et il pèse environ 1 500 livres (3) par mille.

La transmission en aluminium de la *Snoqualmie Falls Power Company* a été souvent décrite dans la presse scientifique. Elle court des chutes aux deux villes de Tacoma et Seattle. Sa longueur totale est de 34 milles L'aluminium dont elle est formée contient 1,5 % de cuivre, et la résistance supérieure de cet alliage a permis de faire des portées de 120 à 150 pieds (4).

La *Blue Lake Power Company* possède une ligne en aluminium qui va de sa station de force à Blue Lake et Stockton, soit une distance de 36 milles. La ligne primitivement installée a été remplacée par

(1) 1 mille = 1 609 mètres. — (2) 1 pouce = 2,5 c. — (3) 1 livre = 453 grammes. — (4) 1 pied = 0,305 m.

une seconde, de capacité plus grande, et dont la construction a absorbé 446 tonnes d'aluminium. A 29 cents la livre, les frais d'établissement se montent donc à £ 60 400, soit £ 1 677 par mille, pour le métal seulement.

Un des devis les plus intéressants est celui de la *Telluride Power Company*. Cette compagnie produit du courant à Provo (Utah) et le distribue à une distance de 80 milles, à Mercur et à Tintic.

Parmi les autres installations, je citerai les suivantes :

1° *North Yuba Power Company*, 63 milles ;

2° *The Municipal Supply Company*, 18 milles;

3° *The Big Cotton-Wood Power Company;*

4° *The Standard Electric Company*. — Cette compagnie a pour objet d'amener à San Francisco le courant produit dans une station centrale située à 150 milles de distance, dans la Sierra Nevada. Le succès de ce projet dépend de la possibilité d'employer et de maintenir la tension proposée de 60 000 volts. La transmission doit être en aluminium, et c'est sur l'emploi de ce métal que les devis sont établis.

En dehors des transmissions de force ci-dessus mentionnées, l'aluminium est employé comme conducteur, à la place du cuivre, par la *Waxahachie Electric Light Company*, Texas; par la *North-Western Elevated Railroad Company*, Chicago; par la *Kansas City and Leavenworth Electric Railroad Company*, et par la *Manhattan Elevated Railroad Company*, New-York. Comme conducteur téléphonique ou télégraphique, il est employé par la *Pennsylvania Railroad Company*, par la *Pacific States Telegraph and Telephone Company* et par la *New-York Telephone Exchange*.

En Angleterre, la *Northallerton Electric Lighting Company* a 4 milles, et la *British Aluminium Company* quelques milles de ligne en aluminium. Les ingénieurs du Post-Office font actuellement des essais relatifs à l'emploi des lignes en aluminium pour les communications téléphoniques à grande distance.

La difficulté de souder l'aluminium a été surmontée dans la plupart des installations ci-dessus, principalement par l'emploi de joints mécaniques, dont le plus répandu est du système Mac-Intyre. Dans un ou deux cas, comme à Niagara et à Northallerton, on a fait des joints soudés, mais je doute qu'ils aient donné des résultats satisfaisants.

Cet exposé des principales transmissions en aluminium existant aux Etats-Unis et en Angleterre dénote un réel progrès dans l'étude de la question. Si, au bout d'un certain temps, on constate que l'aluminium possède les qualités voulues de *durée*, il pourra rivaliser alors avantageusement avec le cuivre.

Résistance de l'aluminium et d'autres métaux a l'action atmosphérique

Afin de recueillir des données comparables sur la résistance de l'aluminium à l'action des agents atmosphériques, j'ai entrepris, au mois d'octobre 1899, deux séries d'observations. Les échantillons d'aluminium sur lesquels j'ai opéré, sont des tiges et des fils qui ont été mis obligeamment à ma disposition par MM. T. Bolton and Sons, des *Pakamoor Wire Works* et par la *British Aluminium Company*. De façon à rendre cette étude plus complète, j'ai conduit simultanément les essais sur tous les métaux ou alliages employés comme conducteurs électriques, et, dans ce but, MM. T. Bolton and Sons m'ont fourni des échantillons de cuivre, de cuivre étamé et de fer galvanisé. Il est assez curieux de noter que jusqu'ici on n'avait fait aucune observation scientifique sur la résistance de ces métaux ou alliages aux actions atmosphériques, et que le choix d'un métal ou d'un alliage pour les conducteurs aériens dans une région donnée semble toujours réglé par l'usage plutôt que par des données expérimentales.

Les méthodes d'observation que j'ai appliquées étaient les suivantes :

Les tiges et les fils ont été coupés en fragments de 2 pieds de longueur et ont été montés sur isolateurs en verre dans deux cadres, de façon qu'ils fussent parallèles les uns aux autres et dans une direction horizontale. Les cadres portant les fils étaient disposés de telle façon que les gouttes d'eau se rassemblant sur les fils en temps de pluie ne pussent tomber d'un fil sur un autre, et déterminer ainsi une action électrolytique.

Chaque fil a été numéroté et pesé avec soin avant de commencer les expériences. Le cadre, garni de ses neufs fils isolés, a été exposé sur le toit d'un bâtiment, à Saint-Helens (Lancashire), du 11 octobre 1899 au 23 août 1900. Un autre cadre identique fut exposé pendant la même période de dix mois à Waterloo (Lancashire).

L'atmosphère de Saint-Helens était jadis réputée comme irrespirable ; elle s'est cependant améliorée depuis quelques années, grâce à la fermeture de quelques usines de produits chimiques. L'endroit où se trouvaient exposés les fils est actuellement exempt de vapeurs de chlore et d'acide chlorhydrique.

Waterloo est sur la Mersey, à 6 milles au nord de Liverpool ; son atmosphère est celle de toutes les villes du bord de la mer exposées à l'ouest ; elle est exceptionnellement chargée de poussière.

Pendant les dix mois d'exposition les cadres ne furent ni déplacés ni même touchés. A la fin de cette période, les fils furent détachés des cadres, débarrassés de la suie et de la poussière dont ils étaient recouverts, et, après séchage, pesés de nouveau. Les résultats de cette expérience sont consignés dans le tableau I.

Ces chiffres montrent que les fils et tige d'aluminium avaient tous augmenté de poids pendant les dix mois d'exposition à l'air, le gain variant de 0,00 à 0,83 % du poids primitif. Ce gain peut être attribué à la corrosion des fils et tiges et au dépôt progressif de suie et de poussière dans les piqûres. On ne peut d'ailleurs éliminer par frottement ces matières étrangères. On ne pouvait donc se baser sur les poids de ces échantillons pour déterminer à quel degré ils avaient souffert de leur exposition à l'air. En conséquence, les deux fils marqués n° 1 furent soumis à des essais de traction et l'on mesura leur conductibilité. Voici les résultats :

TABLEAU I

	Waterloo : 10 mois		St-Helens ; 10 mois	
	+ = gain — = perte de poids	Remarques	+ = gain — = perte de poids	Remarques
	%		%	
Tige d'aluminium, nº 1.	néant	Ces cinq échantillons étaient fortement piqués, surtout à la partie inférieure, où l'eau se rassemblait et s'évaporatt.	+ 0,27	Ces cinq échantillons étaient fortement piqués. La poussière s'était accumulée dans les fissures et ne pouvait être enlevée par frottement énergique.
» nº 2.	+ 0,13		+ 0,51	
Fil d'aluminium, nº 1.	+ 0,41		+ 0,83	
» nº 2	néant		+ 0,83	
» nº 3.	+ 0,65		+ 0,54	
Fil de fer galvanisé, nº 1.	— 0,15	Aucun changement d'aspect.	— 1,44	Fortement corrodés. Une partie du zinc avait disparu.
» nº 2.	— 0,16	» » »	— 2,13	
Fil de cuivre. nº 1.	néant	Oxydés à la surface, mais non pas piqués ou corrodés.	— 1,65	Ces fils étaient parfaitement noirs et identiques l'un à l'autre.
Fil de cuivre étamé, nº 1.	néant		— 1,31	

TABLEAU II

	Conductibilité (cuivre = 100)	Résistance à la traction en tonnes par pouce carré
Fil primitif	51,3	13-16 (1)
Echantillon de Waterloo	51,4	12,06
Echantillon de St-Helens	46,6	11,15

On admet généralement que la conductibilité des fils d'aluminium livrés pour les canalisations électriques représente 57 à 62 % de celle du cuivre, à section égale. Voici, au reste, les chiffres que l'on m'avait adressés en me livrant les conducteurs qui ont servi aux essais ci-dessus.

TABLEAU III

Echantillon	Composition	Conductibilité (cuivre = 100)	Résistance à la traction en tonnes par pouce carré
1. Tige	98,995 % d'aluminium	60-62	16-18 tonnes
2. Fil	99 % d'aluminium	65	13-16 tonnes
3. Fil	99 % d'aluminium et 1 % de fer	62	16-18 tonnes

Cependant, j'ai mesuré, avant exposition, la conductibilité des échantillons 2 et 3, et, au lieu des conductibilités 65 et 62 %, je n'ai trouvé que 51 et 54 % respectivement. Il est possible que la conductibilité de l'aluminium pur soit 63, et la faible conductibilité des échantillons en question ne peut s'expliquer que par la présence du fer ou d'autres métaux ajoutés pour augmenter leur résistance mécanique. Il est donc certain que les chiffres de conductibilité fournis par le vendeur étaient simplement basés sur une supposition, et non sur des résultats d'expérience.

Les résultats consignés dans le dernier tableau montrent que si le fil exposé à Saint-Helens a augmenté de poids, il a perdu, par contre, beaucoup de sa conductibilité et de sa résistance à la traction. Les échantillons de Waterloo, moins fortement piqués, n'avaient rien perdu de leur conductibilité ; il est même probable que leur résistance à la traction n'avait pas diminué, bien qu'il soit difficile de l'affirmer en l'absence d'une épreuve spéciale faite sur l'échantillon primitif.

Si nous revenons aux chiffres du tableau I relatifs aux autres fils, nous voyons qu'à Waterloo comme à Saint-Helens, les fils de fer galvanisé ont diminué de poids. A Saint-Helens, cette perte de poids atteignait respectivement 1,44 % et 2 13 % du poids des fils primitifs. Dans ce cas, la presque totalité du zinc avait disparu sous l'action des gaz acides, et le fer mis à nu avait été fortement oxydé. Par contre, les deux échantillons de Waterloo étaient brillants, propres, et ne paraissaient avoir subi aucune action.

Les fils de cuivre et de cuivre galvanisé exposés à Waterloo étaient oxydés à la surface, mais ne portaient aucune piqûre ; ils n'avaient pas changé de poids. Les deux échantillons du même fils exposés à Saint-Helens avaient l'un et l'autre perdu de leur poids (1,65 et 1,31 % respectivement), et, comme l'étain du fil étamé avait complètement disparu, il était impossible de les distinguer l'un de l'autre.

(1) Ce résultat a été fourni directement par le vendeur ; il n'est donc pas strictement comparable aux autres.

Conclusions. — Il serait peut-être imprudent de tirer de ces expériences des conclusions générales, puisqu'elles n'ont porté que sur deux districts seulement. Il serait intéressant de les répéter à Londres et dans une ou deux autres grandes villes manufacturières, comme Glasgow et Sheffield.

Les essais que j'ai décrits montrent néanmoins que les fils d'aluminium actuellement vendus comme conducteurs, en Angleterre, ne sont pas absolument résistants aux actions atmosphériques, et que, dans l'atmosphère d'une ville où le gaz sulfureux existe comme impureté, ils s'attaquent très fortement.

Saint-Helens, je le sais, est une ville exceptionnelle ; mais il est probable que, dans n'importe quelle ville brûlant beaucoup de charbon, soit pour les usages domestiques, soit pour les usages industriels, les conditions atmosphériques sont équivalentes et les différents métaux doivent s'attaquer dans les mêmes proportions les uns par rapport aux autres.

Dans de telles conditions, tous les métaux employés comme conducteurs aériens s'attaquent, et l'aluminium est d'un emploi impossible parce qu'il se pique fortement. Dans ce cas, il vaut mieux employer le cuivre pour les conducteurs aériens, et l'usage de l'aluminium, surtout pour les trolleys aériens, est absolument à rejeter.

Dans la campagne ou dans les petites villes où la proportion d'impuretés dans l'air est très faible, tous les métaux esssayés sont d'un bon usage ; mais les légères piqûres que l'on constate sur l'aluminium, même dans ces conditions atmosphériques, peuvent en faire rejeter l'usage, car les particules de matière solide qui se logent peu à peu dans les crevasses du métal finissent par en amener la désintégration complète. Sur ce point les observations de Ditte sont pleines d'intérêt.

L'action des hydrates caustiques sur l'aluminium

Par **MM. E. T. Allen** et **H. F. Rogers**.

(*American Chemical Journal*, 1900, p. 304.)

Il est généralement admis que l'aluminium se dissout dans les lessives alcalines, avec mise en liberté d'hydrogène et formation d'aluminates, produits qui avaient été peu étudiés. Cavazzi [1] avait étudié l'action de la soude et de la potasse caustiques sur l'aluminium, et avait conclu que les sels solubles formés appartiennent au même type que les aluminates naturels, soit au type $MAlO^2$.

Nous avons repris ces recherches, et nous y avons englobé l'action des hydrates de lithium, de baryum, de strontium et de calcium.

Tous ces réactifs agissent déjà à la température ordinaire, et donnent naissance à des combinaisons appartenant à différents types, suivant la nature chimique du réactif employé et les conditions de l'expérience. Nous nous sommes servi, d'autre part, d'aluminium chimiquement pur, tel qu'on le trouve dans le commerce, c'est-à-dire renfermant 99,41-99,46 °/₀ d'aluminium, 0,02-0,05 °/₀ de fer et 0,34-0,42 °/₀ de silicium. Nos recherches nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. A l'exception d'un seul, tous les aluminates peuvent être dérivés de trois hydrates d'aluminium. L'exception, l'aluminate de lithium anhydre, ne se forme pas diversement par voie humide.

$Al(OH)^3$	$Al^2H^4O^5$	AlO^2H (?)	$Al^4H^2O^7$?
$Ba^3(AlO^3)^2$	$Ba^2Al^2O^5$	$Ba(AlO^2)^2$	
$Sr^3(AlO^3)^2$		$Sr(AlO^2)^2$	
$Ca^3(AlO^3)^2$	$Ca^2Al^2O^5$		
		$K^2(AlO^2)^2$	
		$Na^2(AlO^2)^2$	
		$LiH(AlO^2)^2$ (?)	$LiHAl^4O^7$

2. Les alcalis donnent naissance à des aluminates qui appartiennent au type inférieur, c'est-à-dire des aluminates dans la composition desquels entre la plus petite base. Les bases les plus solubles forment les aluminates les moins stables. Ceux-ci se décomposent, sous l'action de l'eau, avec production d'hydrate d'aluminium cristallin ou amorphe, selon la rapidité de l'action. L'aluminate de lithium contient même moins de base que les aluminates de sodium ou de potassium ; c'est un sel acide qui est bien stable, vu sa faible solubilité. Les proportions relatives de métal, d'eau et de base n'ont aucune influence, dans le cas d'alcalis, sur le type du sel formé,mais elles déterminent la décomposition du sel.

3. Le type d'aluminate formé par les terres alcalines varie suivant les conditions dont il vient d'être question. A chaud, on obtient la combinaison $Ba^2Al^2O^5$, tandis qu'à froid, même en présence du plus fort excès de base, on n'obtient que le corps $Ba(AlO^2)^2$. Ce fait provient sans doute de ce que la portion dissoute seulement prend une part active à la réaction, part qui est fortement accrue par l'élévation de température.

$Sr^3(AlO^3)^2$ se forme lorsque le strontium est en excès suffisant, tandis que $Sr(AlO^2)^2$ (?) se produit lorsque la masse active est moindre.

L'eau de chaux donne naissance avec l'aluminium métallique au corps $Ca^2Al^2O^5$. Dans l'eau de chaux chaude, on peut précipiter la combinaison $Ca^3(AlO^3)$.

Au point de vue des trois terres alcalines, on peut dire que la plus soluble est le moins portée à former des aluminates du type le plus élevé. En ce qui concerne la stabilité, il n'est guère possible de faire des essais comparatifs, parce que quelques aluminates sont cristallins et d'autres amorphes, et que l'état de division d'un corps solide détermine son action chimique.

(1) *Gazz. chim. ital.*, 15, 202 (1885).

(2) Il faut ajouter à ce type les aluminates du groupe du spinelle, c'est-à-dire $Be(AlO^2)^2$, $Mg(AlO^2)^2$, etc.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 mars. — Utilisation des points de Collins pour la détermination d'un quadrilatère. Note de M. Hatt.

— Sur la synthèse totale de l'acétylpropylène et des carbures terpiléniques. Note de M. Berthelot.

On opère la combinaison de l'acétylène et du propylène, en chauffant les deux gaz dans une cloche courbe que l'on bouche de façon à obtenir un volume constant, tout en n'atteignant pas la température rouge, mais en se maintenant autant que possible dans le voisinage de 500°. L'expérience ayant duré 1 heure, on éteint et on laisse refroidir. Il se forme un liquide incolore et un peu de matière goudronneuse. On introduit dans la cloche, après transvasement du gaz restant, un peu d'air, environ un tiers du volume initial de gaz avant chauffage. Le carbure très volatil condensé contre les parois de la cloche se vaporise dans cette atmosphère.

Il reste encore dans la cloche, après transvasement dans une éprouvette graduée, une petite quantité d'un carbure liquide distinct du précédent et peu volatil ; ce dernier, vu sa trop faible proportion, n'a pas été analysé. On l'a traité par l'acide nitrique et il a donné un dérivé nitré de l'ordre de ceux que fournissent les carbures terpiléniques. L'analyse eudiométrique du carbure volatil conduit à des résultats correspondant à de l'acétylpropylène. L'allylène et l'éthylène se combinent également ensemble pour fournir un carbure isomère de l'acétylpropylène. C'est à une polymérisation de ces carbures, et, sans doute, aussi à leurs combinaisons réciproques, que l'on doit attribuer les isoméries des carbures camphéniques et terpiléniques.

— Remarques sur ma première communication relative aux lignes télégraphiques ou téléphoniques, établies sur la neige au Mont-Blanc, par M. Janssen.

— Sur les ondes de second ordre par rapport aux vitesses que peut présenter un fluide visqueux. Note de M Duhem.

— Maltosurie chez certains diabétiques. Note de MM. Legrine et Boulud.

L'urine d'une femme atteinte de diabète grave a été examinée au polarimètre et avec la liqueur de Fehling avant et après chauffage avec de l'acide chlorhydrique ; l'urine avait été déféquée avant les opérations. Or, après le chauffage, le chiffre indiqué par le polarimètre *diminue* tandis qu'augmente celui qui est accusé par la réduction de la liqueur cuivrique. C'est précisément ce que produit, comme on le sait, l'hydrolysation du maltose.

— M. Perrier offre à l'Académie le sixième volume des expéditions scientifiques du *Travailleur* et du *Talisman*.

— M. Normand est nommé Membre Correspondant pour la section de géographie et navigation, en remplacement du général Alexis de Tillo, par trente-deux suffrages contre sept accordés à M. Savorgnan de Brazza.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Un volume de M. E. Gautrelet, intitulé : « Spectroscopie critique des pigments urinaires normaux ».

— M. Darboux annonce à l'Académie la perte que la Science vient de faire dans la personne de M. Théodore Moutard, Inspecteur général des mines, ancien examinateur à l'Ecole Polytechnique.

— Sur la variabilité de la comète Eros, d'après des clichés obtenus à l'Observatoire de Toulouse. Note de M Montangerand.

— Note relative à la communication de M. Montangerand, par M. Baillaud.

— Détails complémentaires sur la nouvelle étoile de Persée. Note de M. Deslandres.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon (Equatorial Brunner de 0,16 m.) pendant le quatrième semestre 1900. Note de M. Guillaume.

— Sur une certaine catégorie de fonctions transcendantes. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur les groupes quaternaires d'ordre régulier. Note de M. Léon Autonne.

— Sur un électro-radiophone à sons très intenses et sur la cause qui les produit. Note de M. Th. Tommasina.

Ce qui caractérise ce radiophone et ce qui explique l'intensité des sons, c'est que l'air est remplacé par un diélectrique liquide, constitué par de l'eau distillée, mais surtout par de la glycérine seule ou mélangée avec de la vaseline ; et la limaille qui semble donner le meilleur résultat, c'est la limaille d'argent. Quant aux poudres isolantes, elles peuvent être quelconques.

— Sur la réduction de l'acide molybdosulfurique. Note de M. Péchard.

On obtient des composés bleus du molybdène, renfermant du bioxyde de molybdène, en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide sulfurique concentré. Cette dissolution, refroidie par de l'eau, est additionnée d'abord par petites portions. Il se développe une belle couleur bleue qui devient de plus en plus foncée à mesure que l'on verse le réducteur, et s'accentue encore si l'on maintient le mélange au bain-marie pendant une demi-heure. La liqueur est étendue et neutralisée par l'ammoniaque en évitant tout réchauffement. Il se forme peu à peu des cristaux bleus, les uns constitués par des lamelles hexagonales et les autres par des prismes bleu foncé Ces deux espèces de cristaux correspondent à des composés différents ; les lamelles hexagonales ont une composition représentée par la formule suivante :

$$5\,AzH^3,\ MoO^2SO^3,\ 7\,MoO^3 + 8\,H^2O,$$

le sel prismatique répond à la formule

$$3\,AzH^3,\ MoO^2SO^3,\ 7\,MoO^3 + 10\,H^2O.$$

Ces deux dérivés sont très solubles dans les sels ammoniacaux. Ils sont caractérisés par leur stabilité vis-à-vis des alcalis et des carbonates alcalins ; la décomposition n'est immédiate que si l'on chauffe à 80°.

— Un nouveau glycol bi-primaire, le butanediol 1 : 4 ou glycol triméthylénique et sa diacétine. Note de M. l'Abbé HAMONNET.

Pour préparer la diacétine de ce butanediol, on a ajouté peu à peu et en refroidissant, 30 grammes de diiodobutane 1 : 4 dans un ballon contenant 35 grammes d'acétate d'argent et autant d'acide acétique. La diacétine ainsi obtenue est un liquide neutre à odeur assez agréable, elle cristallise dans un mélange de glace et de sel en belles aiguilles arborescentes, qui fondent à + 12°. Elle bout sans décomposition à 230° sous 751 millimètres de pression et à 124° sous celle de 20 millimètres. Densité à 20° = 1,048. Chauffée quelques heures au bain-marie avec un léger excès de chaux délitée, elle a donné du butanediol 1 : 4. Ce glycol est un liquide visqueux, incolore, miscible à l'eau en toutes proportions ; il s'en sépare facilement par addition de carbonate de potassium. Il ne dissout pas l'hydroxyde cuivrique laissé alcalin, comme le font le glycol en C^2, la glycérine, etc. Ces deux dernières propriétés confirment les observations de M. L. Henry sur les alcools polyatomiques, dans lesquels un chaînon en CH^2 est intercalé entre les deux fonctions alcools. Refroidi à 0° le butanediol se prend lentement en cristaux, qui fondent à 116° ; son point d'ébullition est 230° sous 759 millimètres, sa densité à 20° est de 1,020. Oxydé par l'acide azotique, le butanediol donne de l'acide succinique fusible à 180°.

— Action de la poudre de zinc sur les acides gras saturés. Note de M. A. HÉBERT.

Les acides gras saturés chauffés à 350°-400° avec la poudre de zinc, sont décomposés d'une part en acide carbonique et en eau (formes sous lesquelles s'élimine l'oxygène), d'autre part, en carbures dont la majeure partie est constituée par un mélange de carbures éthyléniques, de poids moléculaires et de points d'ébullition très élevés. Pendant cette réaction, les molécules se scindent et se polymérisent en même temps, sans qu'il semble se manifester de prime abord aucune relation entre les matières premirèes et les corps obtenns. Mais il y a là un mode de préparation commode des carbures éthyléniques très élevés.

— Action de l'oxyde de mercure sur quelques corps organiques. Note de MM. A et L. LUMIÈRE et PERRIN.

Une dissolution d'une molécule de phénoldisulfonate de sodium dans cinq fois son poids d'eau, additionnée d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité et lavé, dissout une molécule de cet oxyde. Le sel obtenu est précipité de sa solution aqueuse concentrée par l'alcool. On a ainsi une poudre blanche amorphe, soluble dans l'eau, ne répondant à aucune des réactions du mercure. Cette combinaison n'est pas la seule dans laquelle les réactions du mercure sont dissimulées.

Toutes les substances possédant un hydroxyle phénolique présentent cette propriété. Cependant les phénols facilement oxydables, tels que les amidophénols, s'oxydent sans donner les combinaisons en question. Il en est de même quand les positions ortho et pura sont occupées ; enfin lorsque le phénol est éthérifié il ne réagit plus.

— Sur une nouvelle préparation du terpinéol. Note de M. GENVRESSE.

On prépare le terpinéol par l'action de l'acide nitreux sur le pinène. On commence par faire une solution aqueuse d'acide azoteux. Pour cela on décompose l'acide azotique par l'amidon, les gaz qui se dégagent passent dans un flacon entouré de glace où se condensent l'eau, l'acide azotique entraîné ainsi qu'une petite quantité de vapeur nitreuse. Ces dernières sont enfin reçues dans un flacon taré contenant de l'eau distillée et entouré de glace. On emploie les proportions suivantes : 100 grammes d'acide azoteux dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, 400 grammes d'alcool à 95 et 400 grammes de pinène ; il est bon de refroidir pour empêcher l'échauffement pendant le mélange. On laisse le tout en repos en agitant de temps en temps. Au bout de huit jours, le dixième du pinène s'est transformé en terpinéol. Mais cette transformation est fonction du temps, si l'on attend deux mois la réaction a atteint les deux tiers du terpinéol. On entraîne le produit de la réaction par la vapeur d'eau, et on le sèche sur le chlorure de calcium. On soumet à la distillation dans le vide, on recueille ce qui passe à 110-125° sous 15 millimètres ; on traite par une solution concentrée de salicylate de sodium qui dissout le terpinéol et laisse les impuretés. On rectifie de nouveau et on obtient un rendement de 75 °/₀ du pinène employé.

Les propriétés du terpinéol ainsi préparé ressemblent a celles du terpinéol ordinaire, ainsi que le prouve l'étude comparative.

Avec l'australène on obtient du terpinéol droit $\alpha_D = + 5°$ à 20° ; le point de fusion, l'indice de réfraction et les densités sont les mêmes que celles de l'alcool précédent.

— Nouveau caractère de l'excitation électrique brève, transmise par le nerf. Note de M. Aug. CHARPENTIER.

— Contribution à l'étude psycho-physiologique des actes vitaux en l'absence totale du cerveau chez un enfant. Note de MM. VASCHIDE et VURPAS.

L'abaissement notable de la température, compatible avec une survie de 39 heures, la rapidité concomitante du pouls, la respiration remarquablement ralentie et à type Scheyne-Stockes, montrent l'importance et le rôle des hémisphères cérébraux dans la circulation, la respiration, la calorification. Les réflexes soit simples, soit surtout associés ; la coordination des mouvements même compliqués, les sensibilités tactile, musculaire, thermique, la sensibilité à la douleur, saisies par les réactions de défense, existent déjà à la naissance en dehors de l'action du cerveau et du cervelet dont l'absence est suivie de crises convulsives.

— Observations nouvelles sur les bathynomus, isopodes gigantesques des grands fonds. Note de M. E. L. BOUVIER.

— Sur la sensibilité des végétaux supérieurs à des doses très faibles de substances toxiques. Note de M. Henri Coupin.

La conclusion qui se dégage de cette note est que les plantes supérieures, tout autant et même plus souvent que les champignons inférieurs, permettent d'apprécier la présence de substances toxiques, l'argent, le mercure, le cuivre, le cadmium, par exemple, à une dose où l'analyse chimique est impuissante à la manifester.

— Recherches anatomiques sur l'aoûtement des sarments de vigne. Note de M. Kövessi.

— Sur un insecte fossile trouvé dans le Trias en Lorraine. Note de M. Fliche.

L'échantillon dont il s'agit a été trouvé à Chauflontaine, près de Lunéville, dans le Trias moyen supérieur ; c'est une élytre de Buprestide du genre *Glaphyroptera* de Heer. Cette espèce nouvelle a été dénommée par l'auteur *Glaphyroptera* Lotharingiaca.

— Sur les périodes de l'aurore australe. Note de M. Henrik Arctowski.

— Note relative à un Atlas lithologique et bathymétrique des côtes de France, par M. Thoulet.

— M. B. Dupuy adresse une réclamation de priorité, relativement à la découverte de l'alcaloïde de l'érysimum.

— M. G Humbert est proposé en première ligne pour la place laissée vacante dans la section de géométrie par le décès de M. Hermite. Viennent ensuite en deuxième ligne M. Gonrsat, et en troisième ligne MM. Emile Borel et Jacques Hadamard.

Séance du 18 mars. — Sur l'emploi des circumméridiennes à la mer. Note de M. E. Guyon.

— De la propagation des discontinuités dans un fluide visqueux. Note de M. Duhem.

— Sur la loi de l'attraction universelle. Mémoire de M. Dupont.

— M. le Secrétaire perpétuel rappelle que la première Assemblée générale de l'Association internationale des Académies, aura lieu à Paris, le mardi 6 avril 1901.

— M. Bouquet de la Grye appelle l'attention de l'Académie sur un volume relatif à l'hydrographie du Haut Yang-Tsé, par le P. Chevalier.

— Véritable valeur de la période de variation lumineuse d'Eros, par MM. Ch. André et Luizet.

— Sur les zéros des fonctions entières de n variables. Note de M. Cousin.

— Sur les vibrations des poutres encastrées. Note de M. Ribière.

— Sur le diagramme entropique. Note de M. L. Marchis.

Si le diagramme entropique peut être appliqué à l'étude de la détente et de la compression, il ne saurait en être ainsi pour l'admission et surtout pour l'évacuation. Au diagramme fermé du plan (p, v) on ne peut faire correspondre dans le plan (P, S) une courbe fermée, telle que l'aire embrassée par cette courbe représente la quantité de chaleur équivalente au travail représenté par l'aire limitée par le diagramme du plan $(p, v.)$.

— Sur la propagation des discontinuités dans les fluides. Note de M. E. Jouguet.

— Sur l'action des acides sur les carbonates alcalino-terreux, en présence de l'alcool. Note de M. C. Vallée.

Si, dans l'action des acides sur les carbonates alcalino-terreux en présence de l'alcool, on remplace ce dernier par l'acétone et l'alcool méthylique, on ne constate aucune différence dans l'allure générale du phénomène. Avec l'acide sulfurique et l'alcool absolu, la réaction est très lente, elle n'est plus limitée. Si on ajoute de l'eau au mélange, on observe que la neutralisation s'effectue dans un temps d'autant plus court que la proportion de ce liquide est plus forte ; la température ne semble pas avoir d'influence bien marquée. En substituant au carbonate de chaux celui de strontium ou de baryum, on trouve des résultats absolument analogues à ceux donnés par le carbonate de chaux. Les résultats observés avec l'acide acétique ont été les mêmes que ceux obtenus avec l'acide sulfurique.

— Sur quelques composés du cœsium. Note de M. C. Chabrié.

On a signalé un tribromure et un pentabromure de cœsium ; la préparation du mono bromure a été réalisée par certains auteurs, mais ce produit n'a jamais été analysé. Pour le préparer à l'état de pureté, on mélange deux solutions aqueuse chaudes, l'une renfermant 16,17 gr. de sulfate de cœsium préalablement et l'autre calciné 14,36 gr. de bromure de baryum. Le bromure de cœsium ainsi obtenu répond à la formule CsBr. Il faut prendre en tête de la cristallisation pour obtenir un produit pur.

L'iodure de cœsium a été obtenu d'une façon analogue, mais la liqueur provenant de la double décomposition entre le sulfate de cœsium et l'iodure de baryum est concentrée à 60° sous pression réduite. Les cristaux obtenus sont cubiques et répondent à la formule CsI.

Le fluorure a été obtenu par dissolution du carbonate de cœsium pur dans l'acide fluorhydrique. On l'obtient cristallisé en abandonnant dans le vide sur l'acide sulfurique la solution concentrée avant saturation. L'analyse des cristaux conduit à la formule d'un fluorhydrate de fluorure de cœsium CsFl, HFl. Calciné en présence d'un peu de fluorure d'ammonium ou, si l'on a soin d'arrêter la calcination avant fusion, ce fluorhydrate donne le fluorure CsFl cristallisé dans le système cubique.

Le chromate neutre se prépare en mélangeant ensemble deux solutions bouillantes de chromate d'argent et de chlorure de cœsium et en agitant constamment ; sa composition est représentée par la formule $Cs\ CrO^4$. Le bichromate s'obtient en dissolvant dans une solution de chromate neutre 0,26 % de son poids d'anhydride chromique.

— Sur les constituants des ferro-siliciums industriels. Note de M. Lebeau.

Il existe nettement dans les ferro-siliciums industriels les siliciures $SiFe^2$, SiFe et Si^2Fe.

— Action des chlorures d'acides et des anhydrides d'acides sur les composés organo-métalliques du magnésium. Note de MM. Tissier et Guignard.

La réaction a lieu en deux phases :

$$(1) \qquad CH^3 - MgI + R - COCl = R - C\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ Cl \end{cases}$$

$$(2) \qquad R - C\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ Cl \end{cases} + CH^3 - MgI = R - C\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + MgICl.$$

action de l'eau :

$$2\left(R - C\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}\right) + 2\,H^2O = 2\left[\begin{matrix} (CH^3)^2 \\ R \end{matrix} > C - OH\right] + Mg(OH)^2 + Mg.$$

On doit employer une demi-molécule de chlorure d'acide pour une molécule d'iodure de méthyle. On obtient ainsi avec le chlorure d'acétyle le triméthylcarbinol et des traces d'acétone. Avec le chlorure de benzoïle, le diméthyle phénylcarbinol bouillant à 89°-90°, sous 10 millimètres, fusible à 23°.

Avec les anhydrides d'acide, les réactions se produisent suivant les équations suivantes.

$$(1) \qquad 2\,(CH^3 - Mg - I) + 2\left(\begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix} > O\right) = 2\left(RC\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ O - CO - R \end{cases}\right)$$

$$(2) \qquad 2\left(R - C\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ O - CO - R \end{cases}\right) + 2\,(CH^3 - Mg - I)$$

$$= 2\left(R - C\begin{cases} O - Mg - I \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}\right) + 2\,(R - CO^2)^2 - Mg + MgI^2$$

— Action de l'alcool caprylique sur son dérivé sodé ; synthèse des alcools dicaprylique et tricaprylique. Note de M. Marcel Guerbet.

En faisant réagir entre 200 et 250° de l'alcool caprylique sur son dérivé sodé, il se produit un peu d'eau, il se dégage un peu d'hydrogène et il se forme une petite quantité d'acide œnanthylique Ebull. 218-220°). On obtient en même temps de l'alcool tricaprylique, liquide incolore, huileux, bouillant à 227-230° sous 12 *millimètres* ; *son éther acétique bout à* 224-227° sous 10 millimètres. Il se forme aussi de l'alcool dicaprylique, liquide incolore, à odeur de suif faible, ne se solidifiant pas à — 20°, bouillant à 173° sous 17 millimètres. D = 0,8473 à 0° et 0,8387 à 15°. Cet alcool dicaprylique est secondaire, car sa vitesse d'éthérification a été trouvée égale à 20.

— Vaporisation et hydratation du glycol éthylénique Note de M. de Forcrand.

La tension de vapeur du glycol à la température ordinaire est égale à 0,026 mm. (à + 10°) ; c'est à peu près celle du mercure ; à 100° cette tension est égale à 13.34 mm. Le glycol forme avec l'eau un hydrate à $2H^2O$ dont la chaleur de formation serait très faible, environ 0,60 cal.

— Dissociation et étude thermique du composé $Al^2Cl^6\ 18AzH^3$. Note de M. Baud.

La chaleur de formation du chlorure ammoniaco-aluminique a 18 AzH^3 est de + 317,85 cal. La tension de dissociation devient égale à 760 millimètres à la température de — 14°,6, soit 258°,4 obs. et la variation d'entropie est alors de 32,004, ce qui est bien la moyenne fournie par les chlorures ammoniacaux.

— Sur la nitration directe dans la série grasse. Note de M. A Wahl.

D'après les résultats fournis par l'expérience il résulte que, dans toutes les réactions de l'acide nitrique sur les éthers non saturés dérivés de l'éther acrylique, le diméthylacrylate d'éthyle seul fournit un dérivé nitré ; dans les autres cas, l'acide nitrique se fixe simplement pour former des nitrates. Le cinnamate de méthyle soumis à l'action de l'acide nitrique fumant seul à la température ordinaire, donne un mélange d'éthers ortho et paranitrocinnamiques faciles à séparer.

— Sur le prétendu binaphtylène alcool. Note de M. R. Fosse.

Quand on cherche à préparer l'orthoformiate trinaphtylique par l'action du β-naphtol sodé sur le chloroforme en tubes scellés à 150° C. on obtient deux corps cristallisés, l'un en cubes et l'autre en aiguilles et ne répondant ni l'un ni l'autre à la formule désirée, mais dérivant du trinaphtylméthane. Le corps cristallisé en cubes répond à la composition $C^{34}H^{20}O^2$, il est identique avec le binaphtylène-alcool de Rousseau. Ce n'est pas un alcool, comme l'indiquent ses propriétés et sa synthèse au moyen de l'aldéhyde oxynaphtoïque et du β-naphtol.

— Sur le ββ-diacétylpropionate d'éthyle. Note de M. March.

Le ββ-diacétylpropionate d'éthyle, traité par une solution concentrée de soude, donne de l'acide acétique et de l'acide lévulique. Cet éther forme deux semi-carbazones. L'une, soluble dans l'éther, fusible à 121-122° au bloc de Maquenne, est l'urée du diméthylpyrazoléthanoate d'éthyle ; l'autre, insoluble est fusible à 224-225° et répond à la formule $C^{11}H^{20}Az^6O^4$.

L'hydroxylamine réagit sur le ββ-diacétylpropionate d'éthyle et fournit un oxazol répondant à la

formule $C^9H^{13}O^3Az$ qui n'est autre chose que le diméthyloxazoléthanoate d'éthyle ; il distille à 152° sous 25 millimètres. Soumis à l'action d'une lessive de soude, cet éther fournit facilement l'acide diméthyloxazoléthanoïque fusible à 122°, soluble dans l'eau.

— Propriétés des produits de substitution alcoylés de l'acétone dicarbonate d'éthyle monocyané. Action du chlorure de cyanogène sur l'acétone dicarbonate de méthyle. Note de M. Derôme.

L'action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé argentique de l'acétone dicarbonate d'éthyle monocyané donne un composé éthylique de forme énolique ; traité par l'ammoniaque aqueuse, ce dérivé éthylique donne le cyano$_2$ amino$_3$ peutène$_2$ amido$_1$ oate d'éthyle$_5$, fusible à 195°, identique à celui obtenu par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le composé obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé argentique de l'acétone dicarbonate d'éthyle monocyané. La substitution propylique donne aussi avec l'ammoniaque aqueuse le même dérivé aminé. Le chlorure de cyanogène en réagissant sur l'acétone dicarbonate de méthyle donne l'acétone dicarbonate de méthyle monocyané (cyano$_2$ pentanone^3 dioate de méthyle) fondant à 64°. Le dérivé cuivrique est en cristaux verts fusibles à 145° et solubles dans le chloroforme.

— Action du chlorure de butyryle sur le sodacétylacétate de méthyle. Note de MM. Bouveault et Bongert.

En faisant réagir l'acétylacétate d'éthyle sur le chlorure d'un acide gras, on obtient des cétones, des éthers β-cétonique, des β-dicétones qui se forment par l'intermédiaire du C-acidylacétate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CO - CH - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad R \end{array}$$

qui prend naissance ainsi que son isomère l'o-acidyacétate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CH^3 - C = CH - CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\ CO - R \end{array}$$

Le chlorure de butyryle, en agissant sur le sodacétylacétate de méthyle, donne les deux isomères. Le C-butyrylacétate de méthyle bout à 105° sous 14 millimètres $D = 1{,}0978$; son sel cuivrique fond à 127°. Cet éther est séparé de son isomère au moyen du carbonate de sodium en solution saturée qui le dissout sans dissoudre le second, qui bout à 104°-105° sous 10 millimètres $D = 1{,}065$, et ne se colore pas par Fe^2Cl^6.

On a encore isolé, des produits de la réaction, un corps liquide jaunâtre, bouillant à 146°, sous 10 millimètres de pression et qui semble être le dibutyrylacétate de méthyle.

L'eau à l'ébullition, et même à 145-150°, est sans action sur l'o-butyrylacétate de méthyle, mais elle décompose le C-butyrylacétate en donnant, avec un excellent rendement, la butyrylacétone. Les alcalis dissolvent le C-butyrylacétate, mais il est en partie hydrolysé en donnant du butyrylacétate de méthyle, qui, à son tour, peut se décomposer partiellement en donnant de la méthylpropylcétone. Le butyrylacétate de méthyle est un liquide incolore, à odeur de fruit, bouillant à 85° sous 14 millimètres, $d = 1{,}037$.

La potasse aqueuse agit lentement à froid sur l'o-butyrylacétylacétate de méthyle, et plus rapidement à chaud : elle fournit du butyrate de potassium et de l'alcool méthylique. Le gaz ammoniac sec, en solution éthérée, dédouble très nettement l'o-butyrylacétate de méthyle en butyramide, fusible à 114°, et acétylacétate de méthyle.

— Sur la constitution du gallo-tannin. Note de M. Pottevin.

Par l'action de la tannase sur le gallo-tannin, ce dernier a pu être dédoublé en acide gallique et glucose ; le gallo-tannin est donc un glucoside de l'acide gallique. La tannase dédouble donc l'acide digallique et certains glucosides, il en résulte donc que ce ferment jouit de la propriété : 1° de dédoubler les éthers-sels des acides gras comme les lipases ; de dédoubler certains glucosides phénoliques, en particulier l'arbutine, comme les émulsines.

— Production de l'acétylméthylcarbinol par le *bacillus tartricus*. Note de M. Grimbert.

Le produit de l'action du *bacillus tartricus* sur une solution de glucose ou de saccharose, additionnée d'un millième de peptone et d'une petite quantité de carbonate de chaux, donne à la distillation de l'alcool éthylique et de l'acétylméthylcarbinol qui réduit à froid la liqueur cupro-potassique et dont l'osazone fond à 243°. Le biacétyle peut donner la même osazone, mais le biacétyle ne réduit pas la liqueur de Fehling à froid et, par les alcalis, donne la xyloquinone. Le B. Coli, le B. d'Eberth, le pneumobacille de Friedlænder ne donnent pas d'acétylméthylcarbinol.

— Les conditions du terrain et le diagnostic de la tuberculose. Note de MM. Albert Robin et Maurice Binet.

Des études portant sur trois cent quatre-vingt-douze malades, avec plus de mille trois cents analyses, démontrent que les échanges respiratoires sont beaucoup plus élevés chez les phtisiques que chez les individus sains. Cette suractivité, que l'on remarque aussi dans le mal de Pott, la tuberculose osseuse, dans celle du testicule, de la plève ganglionnaire, ont fait défaut dans la péritonite, la méningite tuberculeuse et le lupus.

— Conduction lente du nerf et variation négative. Note de M. Auguste Charpentier.

— Sur les opacités du corps vitré et la rigidité de ce milieu. Note de M. A. Imbert.

— Sur l'histologie de la branchie et du tube digestif chez les ascidies. Note de M. Vignon.

— De l'absorption des poisons métalliques très dilués par les cellules végétales. Note de M. Henri Devaux.

— Influence de l'obscurité sur le développement des fleurs. Note de M. Beulaygue.

— Anatomie comparée des organes foliaires chez les acacias. Note de M. Ledoux.

— Sur les icebergs tabulaires des régions antarctiques. Note de M. Arctowski.

— M. Izart adresse une note relative à une nouvelle roue à rail mobile.

Séance du 25 mars. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Humbert dans la Section de géométrie, en remplacement de M. Ch. Hermite.

— Sur les métaux égyptiens : présence du platine parmi les caractères d'une inscription hiéroglyphique. Note de M. Berthelot.

Un étui métallique, couvert d'inscriptions hiéroglyphiques, a été soumis à l'analyse chimique. Cet objet a été trouvé à Thèbes ; il a été dédié par la reine Schapenapit, fille du roi Psamnetik (VIIe siècle avant notre ère). Il est couvert d'inscriptions et de dessins en or sur l'une des faces, en argent sur l'autre. L'un des éléments constitutifs de l'un des caractères hiéroglyphiques est le platine ; il s'y trouve à l'état d'alliage, très résistant aux réactifs et de couleur d'argent. C'est la première fois que l'on constate la présence du platine parmi les métaux provenant de l'Egypte et même de l'antiquité. Ce métal provient-il d'alluvions de la Nubie ou des régions supérieures du Nil ou de ses affluents ? Cela est probable.

— Sur les relations électrochimiques des états allotropiques des métaux et de l'argent en particulier. Note de M. Berthelot.

Lorsqu'on oppose l'un à l'autre, soit deux fils d'argent pur, soit un fil d'argent et de l'argent pur battu en feuilles, et plongés tous les deux dans une solution de nitrate d'argent au 1/10 et constitués en électrodes, il ne se développe absolument aucun courant. Si, au contraire, on oppose à l'argent en feuille (argent amorphe), en opérant chaque fois dans un vase distinct, les quatre états allotropiques du même métal, on observe dans tous les cas la production immédiate d'un courant qui, cependant, n'est pas constant.

— Sur la radio-activité secondaire. Note de M. Becquerel.

— Origine des eaux thermales sulfureuses, sulfosilicates et oxysulfures dérivés des silicates naturels. Note de M. Armand Gautier.

D'après M. Armand Gautier, les sulfosilicates et les oxysulfures, dont on peut attribuer l'origine à l'action des gaz réducteurs, tels que hydrocarbures et charbon, même en présence de l'hydrogène sulfuré ou du soufre sur les feldspaths, kaolin, alumine, etc. ; fournissant des sulfures solubles et de l'hydrogène sulfuré quand on les chauffe avec de l'eau, doivent donner les sulfures contenus dans les eaux thermo-minérales.

— Sur de nouveaux dérivés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque. Note de MM. Haller et Guyot.

Cette note contient une étude de dérivés nitrés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque. La nitration de cet acide s'obtient en traitant à froid à 0° 1 molécule d'acide organique dissous dans dix fois son poids d'acide sulfurique par 1 molécule d'azotate de potasse, mélangé de cinq fois son poids d'acide sulfurique L'acide mononitré cristallise en petits prismes jaunes renfermant 1 molécule d'eau, qu'ils perdent à 100° ; il fond à 170°. Oxydé à 250° C., avec 20 parties d'acide sulfurique concentré et un peu de sulfate mercurique, il fournit de l'acide phtalique, ce qui montre que le groupe nitré se trouve dans le noyau phénylamidé et non dans le noyau phtalique. On obtient l'éther méthylique en saturant, par HCl gazeux et sec, une solution de l'acide dans l'alcool méthylique anhydre. Il fond à 140°. Chauffé pendant quelques minutes en quantité équimoléculaire avec la diméthylaniline, en présence de quatre fois leur volume d'anhydride acétique, il donne la nitrodiméthylanilinephtaléine, fusible à 175° C. Réduite par le protochlorure d'étain, la nitrodiméthylanilinephtaléine donne l'amidodiméthylphtaléine, qui fond à 179° C., dont le dérivé acétylé est en prismes incolores, fondant à 209°.

Le groupe nitro de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque se trouve en ortho, par rapport au groupe diméthylamidé.

— Au sujet d'une communication précédente. Par M. de Jonquières.

— Sur une formule de M. Fredholm. Note de M Mittag-Leffler.

— M. Paul Sabatier est nommé membre correspondant pour la Section de chimie, en remplacement de M. Haller, nommé membre de l'Académie.

— M. Davidson est nommé membre de la Section de géographie et navigation, en remplacement de M. A David, décédé.

— M. Marcellin Langlois adresse un second mémoire sur les unités thermo-chimiques.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un volume de M Emile Borel, intitulé : « Leçons sur les séries divergentes. »

— Sur l'expression générale de la fraction rationnelle approchée $(1+x)^m$. Note de M. Padé.

— Sur les nodules de sable ou de poussière. Note de M. Maltézos.

— Chaleur spécifique d'un mélange gazeux de corps en équilibre chimique. Note de M. A. Ponsot.

Le système dont la formation accroît le volume du mélange et qui déplace l'autre quand le volume croît, est aussi celui qui tend à composer seul le mélange gazeux lorsque la température croît au delà de toute limite, que la pression reste constante ou que le volume soit invariable. Sa formation accroît la chaleur spécifique du mélange et l'accroissement est plus grand sous pression constante que sous volume constant.

— Théorie de la machine de Wimshurst sans secteurs. Note de M. Bordier.

— Sur la mesure de la période utilisée dans la télégraphie sans fil. Note de M. Tissot.

— Télautographe Ritchie. Note de M Brauer.

— Sur la radio-activité induite et les gaz activés par le radium. Note de MM. Curie et Debierne.

— Production directe des rayons X dans l'air. Note de M. A. Nodon.

L'expérience a démontré que les rayons X peuvent être produits directement dans l'air et en dehors du vide de Crookes : des rayons X prennent naissance sous l'influence simultanée de radiations ultra-violettes et d'un champ électrique. On pourrait conclure de là que les phénomènes activo-électriques s'expliqueraient par la production directe, dans l'air, de rayons X, sous la double influence de radiations ultra-violettes et d'un champ électrique.

— Méthode de détermination des poids atomiques, fondée sur les lois de transparence de la matière pour les rayons X ; poids atomique de l'indium. Note de M. L. Benoist.

La loi de transparence de la matière pour les rayons X permet de déterminer les poids atomiques. Cette méthode, appliquée à l'indium, assigne à ce corps le poids atomique 113,4 et non 75,6.

— Action de l'hydrogène sur le réalgar et réaction inverse. Influence de la pression et de la température. Note de M. Pélabon.

En faisant réagir l'hydrogène en tube scellé sur le réalgar en excès, en présence de masses variables d'arsenic, on observe, quand la masse de ce dernier corps est supérieure à une certaine limite, que la proportion d'hydrogène sulfuré produite ne dépend que de la température et reste constante pour une même valeur de celle-ci, si l'on fait varier les proportions relatives de réalgar et d'arsenic.

— La chaleur de formation des acétals comparée à celle des composés isomères. Note de M. Marcel Delépine.

Le méthylal et l'acétal isomères du propylglycol et de la pinacone donnent une différence double de celle qui existe entre un alcool et l'éther oxyde de même formule ; il en est de même pour le formal et l'acétal du glycol et leurs isomères, les acides propionique et butyrique.

On peut dire que la différence entre un formal et un acide isomère passe successivement de 2×21 calories à $4 \times 18,9$ cal et à 6×17 calories ; elle est toujours considérable, tout en paraissant s'amoindrir avec la multiplicité des liaisons oxygénées, elle est un peu moindre pour les acétals. Dans la série aromatique, où les même composants aldéhyde et phénol (au lieu d'alcool) peuvent donner naissance à la fois à un acétal de phénol ou à un diphénol isomère, où le groupement carboné de l'aldéhyde est directement fixé au carbone du phénol, le diphénol doit avoir une chaleur de formation plus élevée. C'est ce que l'expérience démontre : on obtient une différence de 25 calories, soit $2 \times 12,5$, chiffres de l'ordre de ceux qui se rapportent au méthylal, à l'acétal et aux glycols isomères, toutefois un peu moindres.

— Sur la valeur acidimétrique des acides benzoïques monosubstitués. Note de M. G Massol.

On obserbe qu'en position *ortho* c'est le groupe AzO^2 qui détermine la plus forte augmentation de chaleur, puis vient l'oxhydrile et, enfin, par ordre décroissant : le chlore, le brome, l'iode.

En position *méta*, l'acide nitrobenzoïque dégage nettement plus de chaleur que l'o-benzoïque (+ 2 calories) ; l'acide m-oxybenzoïque ne donne qu'une augmentation de + 0,37 cal.

Enfin, en position *para* l'influence de AzO^2 se fait encore sentir : + 0,4 cal. ; l'oxhydryle OH produit la même augmentation, mais le brome n'a plus aucune action.

— Passage de l'anéthol à l'acide anisique par cinq oxydations successives. Note de M. J. Bougault.

L'anéthol, traité par I et Hg^2O, donne l'aldéhyde :

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases}CHO\\CH^3\end{cases}$$

et ce dernier oxydé par l'oxyde d'argent, donne l'acide correspondant :

$$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases}CO^2H\\CH^3\end{cases}$$

En continuant l'oxydation, on peut transformer cet acide, par le mélange chromique, en acétone $CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3$.

Cet acétone, à son tour, traité par MnO^4K, en milieu alcalin, devient l'acide acétone $CH^3O - C^6H^4 -$ $- CO - CO^2H$.

Enfin, MnO^4K en milieu acide transforme facilement l'acide acétique en acide anisique $CH^3O -$ $- C^6H^4 - CO^2H$. Cette suite de réactions est également fournie, avec des rendements variables, par l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol, et semble bien, par suite, être caractéristique de la chaîne propénylique.

— Sur la loi des auxochromes. Note de M. P. Lemoult.

— Sur le naphtylol-naphtyl-oxy-naphtylméthane. Note de M. R. Fosse.

Le naphtylol-naphtyl-oxy-naphtylméthane se prépare par la méthode de Bayer, en faisant réagir l'aldéhyde oxynaphtoïque sur le β-naphtol. On mélange, à une solution acétique de 2 molécules de naphtol-β, 1 molécule d'aldéhyde oxynaphtoïque, on ajoute une très grande quantité d'acide sulfurique concentré et on abandonne longtemps le mélange à froid. Ce corps contient un OH phénolique, ainsi que le démontre la formation d'éther. Il ne se dissout pas dans les alcalis, cela tient à son grand poids moléculaire. Du reste, son éther méthylique a été trouvé identique avec le dérivé obtenu en faisant réagir l'éther méthylique de l'aldéhyde oxy-naphtoïque sur le naphtol-β. Enfin, ce naphtylol doit être considéré comme un naphtyloldinaphtopyrane.

— Action du zinc sur le dibromure et le diiodure de tétraméthylène. Note de M. l'abbé Hamonet.

Si l'on cherche à fermer la chaîne du diiodo et du dibromobutane en enlevant l'iode ou le brome au moyen du zinc, pour former du tétraméthylène, on ne peut arriver à produire la flexion de la chaîne sans la rompre, même en opérant à la température ordinaire. Si l'on traite par la poudre de zinc en présence de l'alcool, il y a simplement hydrogénation ; quand on supprime l'alcool pour n'employer que le zinc, il y a décomposition partielle avec formation d'éthylène. On se trouve donc en présence d'un cas remarquable d'instabilité moléculaire.

— Sur certaines causes de variation de la richesse en gluten des blés. Note de MM. Léo Vignon et F. Couturier

L'augmentation de la richesse du grain en gluten croît très lentement pour des augmentations notables d'engrais azotés, et il ne paraît pas que, au point de vue de la pratique agricole, il y ait lieu d'accroître les engrais azotés au-delà d'une certaine limite assez rapidement atteinte.

Dans une autre série d'expériences, on a constaté que, en faisant croître la quantité d'acide phosphorique, toutes les autres conditions restant égales, on constate une diminution progressive dans la teneur du grain en azote.

— Conduction nerveuse et conduction musculaire des excitations électriques. Note de M. Aug. Charpentier.

— Variation de l'acuité visuelle avec l'éclairage et l'adaptation. Mesure de la migration du pigment rétinien. Note de M. André Broca.

— Courbes d'ascension thermométrique. Note de M. S. Leduc.

La courbe de l'ascension thermométrique offre un moyen simple, facile et très sensible d'apprécier l'intensité des combustions organiques dans les différents états physiologiques et pathologiques.

— Sur un parasite observé chez des syphilitiques. Note de M. Stassano.

Ce parasite est une sorte de monadine.

— Le grand acridien migrateur américain (schistocerca americana Drury): migrations et aire de distribution géographique. Note de M. Kunckel d'Herculaïs.

— Les effets de la foudre et la gélivure. Note de MM Ravaz et Bonnet.

D'après cette note, la gélivure serait due uniquement à la foudre et elle doit être rayée de la liste des maladies microbiennes de la vigne.

— Sur l'âge de la teschénite. Note de M. Choffat.

La teschénite de Falagueiras est incontestablement tertiaire. S'il s'agit d'interstratification, elle serait éocène ou oligocène, tandis qu'elle peut être un peu plus récente, s'il s'agit d'un filon, ce qui est moins probable.

Séance du 1er avril. — M. le Président annonce que la séance du lundi, 8 avril sera remise au mardi, 9, en raison des fêtes de Pâques.

M. Emile Picart fait hommage à l'Académie de la seconde édition du tome I de son « Traité d'analyse » et de la leçon qu'il a faite à la Sorbonne, le 2 mars dernier, sur « l'Œuvre scientifique de Charles Hermite ».

Commission pour les prix de 1901.

Prix Francœur : MM. Jordan, Poincaré, Picard, Appell, Maurice Lévy.

Prix Poncelet : MM. Picard, Poincaré, Appell, Jordan, Maurice Lévy.

Prix extraordinaire de six mille francs : MM. Guyon, de Bussy, Bouquet de la Grye, de Jonquières, Hatt.

Prix Montyon. — Mécanique : MM. Maurice Lévy, Sarrau, Léauté, Boussinesq, Sebert.

— Sur quelques osmyloxalates. Note de M. L. Wintrebert.

L'osmyloxalate de sodium s'obtient par l'action de l'acide oxalique sur une solution de peroxyde d'osmium dans une lessive de soude caustique. Celui d'ammonium se prépare par l'action du bioxalate d'ammonium sur le peroxyde d'osmium. L'osmyloxalate d'argent, celui de baryum, se préparent par double décomposition. On obtient un osmyloxalate de baryum anormal par l'action de l'osmyloxalate de potassium et d'acide oxalique sur du chlorure de baryum, suivant l'équation :

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + C^2O^4H^2 + 2\,BaCl^2 = OsO^2(C^2O^4)^3Ba^2 + 2\,KCl + 2\,HCl.$$

— Sur les propriétés réductrices du magnésium et de l'aluminium. Note de M. Duboin.

Dans cette note, l'auteur expose certaines expériences qui démontrent les propriétés réductrices du magnésium et de l'aluminium, telles que la réduction de l'eau, de l'alumine, de l'acide borique, de la silice, du phosphate de chaux, du chromate de potassium.

— Sur la cinchonine. Note de MM. Jungfleisch et Léger.

Cette note présente un grand intérêt en ce sens qu'elle démontre que la cinchonine du commerce contient toujours de l'hydrocinchonine. On peut admettre que la proportion de ce dernier corps est, en général, de 20 $^0/_0$; elle peut même être plus élevée. Après une série de cristallations dans l'alcool à 95°, on arrive à obtenir un sulfate de cinchonine ne contenant plus que 0,95 à 1 $^0/_0$ de sulfate d'hydrocinchonine. Le sulfate de cinchonine ainsi purifié à $2H^2O$, n'a pas la même solubilité que le sulfate de cinchonine ordinairement décrit. Il se dissout dans 72,1 p d'eau à 12°, dans 60,2 p. à 36° 5, dans 12,9 p. à 101°; le point de fusion a été trouvé égal à 263°,4-263°, etc. Le pouvoir rotatoire est plus fort que celui qui est admis pour la cinchonine. On a trouvé en solution dans l'alcool absolu $\alpha_D = +229°,6$. Oudemans indique 223°,3, en solution à 1 $^0/_0$ dans l'eau additionnée de 4HCl par molécule de cinchonine, on trouve à 17° $\alpha_D = +263°,4$. M. Oudemans a indiqué + 257°,7.

— Sur quelques dérivés iodés du phénol Note de M. Brenans.

Lorsqu'on fait réagir l'iode dissous dans l'iodure de potassium sur le phénol en solution alcaline, suivant les conditions dans lesquelles on opère, on obtient du diiodophénol accompagné de triiodophénol ou le triiodophénol isolé. Quand la proportion de phénol est de 1 molécule pour 4 atomes d'iode, on obtient un mélange des iodophénols ; s'il y a 1 molécule pour 2 atomes d'iode, il ne se forme presque que du diiodophénol; enfin, si on emploie 6 atomes d'iode pour 1 de phénol, il ne se produit que du triiodophénol.

— Action des éthers acides bibasiques sur les composés organométalliques. Note de M. Armand Valeur.

En faisant réagir l'iodure de magnésium méthyle sur l'éther oxalique, on obtient de la pinacone. Avec le malonate d'éthyle, il se forme un alcool non saturé $C^{11}H^{22}O$, bouillant à 177-178° ; il se forme certainement un glycol bitertiaire qui se change, par des hydratations, en alcool non saturé. Le succinate d'éthyle donne un dérivé cristallisé, fusible à 70°, qui est un glycol bitertiaire.

— Sur les composés organométalliques du magnésium. Note de MM. Tissier et Grignard.

Les dérivés halogénés des alcools agissent en solution éthérée sur le magnésium pour donner la combinaison C^nH^{2n+1} — Mg — (M') ; en même temps se produit une réaction secondaire, qui donne naissance à des carbures saturés, par soudure des deux groupements monovalents C^nH^{2n+1} et formation de $Mg(M')^2$. L'influence de cette réaction secondaire croît avec l'accumulation des atomes de carbone dans

la molécule du dérivé halogéné ; peu sensible dans les termes inférieurs, elle finit par égaler la réaction principale lorsqu'on arrive aux termes supérieurs en C^6.

Les composés de la forme C^nH^{2n+1} — M — (M) réagissent sur l'eau avec dégagement de chaleur et mise en liberté du carbure correspondant.

Pour les carbures gazeux, on les obtient en faisant tomber goutte à goutte l'eau, mélangée d'éther, dans le ballon qui contient le composé organométallique et qui est maintenu dans la glace; pour les carbures liquides, il suffit de décomposer le dérivé organométallique dans la glace. On sature le liquide par KCO^3 et l'on décante la couche surnageante.

Le magnésium agit sur les alcools comme sur l'eau, en formant des alcoolates. La réaction est très vive avec l'alcool méthylique, il faut refroidir fortement. Avec le bibromure d'éthylène, il se produit du bromure de magnésium et de l'éthylène.

— Nouvelles réactions des composés organomagnésiens. Note de M. Moureu.

L'action de l'iodure de magnésium éthyle sur le nitrite d'amyle et sur le nitrométhane a fourni, dans les deux cas, de la diéthylhydroxylamine.

Les deux réactions seront généralisées. Ces faits précis, et quelques autres expériences, établissent clairement que les composés oxygénés de l'azote et du soufre réagissent sur les dérivés organomagnésiens.

— Sur les dérivés éthéro-organomagnésiens. Note de M. E. E. Blaise.

D'après cette note, lorsqu'on fait réagir un dérivé halogéné alcoolique sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, on obtient un dérivé éthéré d'une stabilité remarquable. Ce qui établit d'une façon précise la nature de ces composés, c'est la formation de produits cristallisés par condensation avec certains nitriles; en effet, ces produits renferment tous 1 molécule d'éther qu'ils ne perdent qu'à température élevée.

— Une nouvelle synthèse de l'aniline. Note de M. Georges-F. Jaubert.

Cette nouvelle synthèse de l'aniline est basée sur l'action de l'hydroxylamine en présence d'un agent de condensation, tel que le chlorure d'aluminium. Cependant, les résultats ont été peu satisfaisants et les rendements sont faibles.

— Sur le mécanisme des réactions lipolytiques. Note de M. Hanriot.

Il semble que la lipase est un sel de fer et que les propriétés lipolytiques sont corrélatives de la présence du fer.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 13 *mars* 1901.

Teinture de la laine en noir au moyen du nitrosulfure de fer (1). — M. Prud'homme a observé que la laine est susceptible de se teindre en noir dans une solution de ce corps. La laine non mordancée fournit un noir à reflet brunâtre. La laine mordancée préalablement en fer ou mieux en cuivre donne un noir moins brun. Le bain s'épuise parfaitement. On obtient un noir noir en teignant sur bleu de Prusse. Pour 10 gr. de laine on emploie : 1 gr. prussiate rouge, 2 gr. acide sulfurique, 500 gr. eau.

On teint à 95° $^3/_4$ d'heure, on lave à fond et on teint en nitrosulfure avec les deux tiers de la portion faite avec : 14 gr. sulfate de fer, 8 gr sulfure de sodium, 5 gr. nitrite de soude.

Le volume du bain de teinture est d'un demi-litre. La durée de la teinture : $^3/_4$ à 1 heure à 90°-95°.

Le noir résiste bien à l'action de l'acide sulfurique (SO^4H^2 au $^1/_{10}$) très bien à celle de SO^2. La résistance aux alcalis est bonne, ainsi qu'à la lumière. Cette teinture coûte 0 fr. 40 au kilo de laine.

Enlevages par réduction au moyen de la soude caustique et de la dextrine, par M. Paul Wilhelm. Le tannin contribue à la réduction. Le rapport de M. Grosheintz sur ce procédé conclut à l'impression des plis cachetés suivie de celle du rapport.

Degré de précision des essais de dynamométriques sur tissu de coton. — M. Albert Scheurer présente au comité trois séries d'essais faits sur 75 P. 26 fils alsacien. L'ensemble des expériences dynamométriques monte au chiffre de 160, d'où il résulte qu'une série de dix essais bien faits a permis d'atteindre une approximation qui ne s'est jamais montrée inférieure à 3 $^1/_2$ $^0/_0$ tandis que les séries de 20 essais ont poussé l'approximation à 2 $^1/_2$ $^0/_0$ dans le cas le plus défavorable. Les essais n'ont porté que sur la chaîne, la trame offrant moins de régularité.

Le procédé de production d'un vert au phosphate de chrome, conversion sur oxyde de chrome uni et réservant la teinture de ce dernier en bichromate de potasse, pli cacheté de M. Albert Scheurer N° 1207 (du 10 août 1900) a été examiné par M. Wehrlin. Le rapporteur, n'ayant pas trouvé d'amélioration à ce procédé, demande, conformément au désir de l'auteur, l'impression de la deuxième partie du pli et du rapport auquel il a donné lieu.

Pyrophosphate ferrique comme mordant de fer. Note additionnelle de M. Binder à son pli cacheté N° 1164 du 1er février 1900. — J. Persoz, dans son *Traité de l'impression des tissus*, tome II, p. 190, mentionne les propriétés fixatrices de l'acide pyrophosphorique pour les mordants de fer, en passant par la dissolution ammoniacale du pyrophosphate ferrique.

Il ne m'a pas été possible d'obtenir cette fixation, en suivant la méthode indiquée par J. Persoz. Le pyrophosphate ferrique s'est montré plutôt réfractaire à la teinture.

J'ai obtenu un résultat analogue, en essayant le pyrophosphate d'alumine.

Il était à prévoir, par déduction, que le pyrophosphate de chrome se comporterait de même. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Le rapport de M. C. Schœn sur le pli cacheté N° 1020 de M. J. Frühling et concernant la *teinture en*

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1901, p. 251.

matières colorantes tirant sans mordant, conclut au dépôt de ce pli aux archives, le procédé qui consiste à plaquer les pièces en bain de colorants immédiats additionné de soude caustique n'offrant pas une nouveauté suffisante.

Le comité d'organisation du Congrès des Sociétés industrielles, techniques et savantes à Rouen, a envoyé une circulaire pour demander à la Société industrielle de lui communiquer des questions à mettre à l'ordre du jour du Congrès. Le secrétaire engage les membres du comité qui seraient libres au mois de juin, à se rendre à Rouen et à lui faire connaître, dès à présent, les sujets qu'ils désireraient traiter. Il serait désirable que le comité de chimie pût envoyer une délégation au Congrès. — Cette question sera reprise à la prochaine séance.

Séance du 10 avril 1901

M. Jules Garçon a adressé à la Société industrielle le tome I de son *Traité des applications de la chimie*, en cours de publication.

M. Henri Grosheintz a examiné le pli cacheté N° 1211, du 22 octobre 1900, déposé par M. Buckowiecki, concernant des enlevages sur colorants azoïques basiques au moyen de la soude associée à la glucose avec ou sans sel d'étain.

Le rapporteur est d'avis que le premier enlevage décrit, et qui consiste dans l'emploi d'une couleur composée de soude caustique, de glucose et de gomme sénégal, rentre complètement dans la méthode proposée par M. Paul Wilhelm, au sujet duquel M. Grosheintz a présenté un rapport à la séance du 13 mars 1901.

Le deuxième enlevage se compose de soude caustique, de glucose et de sel d'étain. C'est une couleur au stannite de soude, dont le premier emploi remonte à une date très ancienne. Le rapporteur rappelle qu'il a présenté au comité une note sur l'emploi de la gélidine pour épaissir le stannite de soude à propos d'un travail de M. Jules Brandt, datant de décembre 1898, et dans lequel il citait de stannite de soude comme susceptible de produire un enlevage réducteur sur colorants azoïques.

En conséquence, le rapporteur propose de déposer le pli cacheté de M. Buckowiecki aux archives, et d'envoyer une copie du rapport de M. Grosheintz à l'auteur.

M. Charles Weiss communique un procédé de gravure de mi-fonds, qui est appliqué depuis un certain nombre d'années ; on vernit le rouleau, on y trace au pantographe un double contour des objets qui doivent donner le blanc. On ronge faiblement, puis on trace les hachures sur tout le rouleau encore verni. On applique ensuite, sur tout le rouleau, une feuille d'étain, enduite de gélatine très mince. Laisser sécher deux heures, remettre le rouleau sur le pantographe, tracer à nouveau le contour extérieur des objets pour couper l'étain. Vernir le rouleau par-dessus la feuille d'étain et enlever à sec, au moyen d'une pointe de couteau, les parties qui doivent être rongées ; ronger comme d'habitude.

M Albert Scheurer communique deux notes sur l'affaiblissement du coton par l'acide oxalique, en présence d'air chaud, et sur l'affaiblissement du coton par l'acide cyanique.

La couleur à l'acide oxalique renfermait 20 grammes d'acide par kilo et était épaissie à l'adragante.

Traitements

	Affaiblissement
Suspension au laboratoire (16-18°) 4 heures	3 %
» » » 3 jours et 3 nuits	7 %
» aux chambres chaudes (45-48° le jour) 4 heures	11 1/2 %
Suspension aux chambres chaudes (45-48° le jour) 3 jours et 3 nuits	36 %
Vaporisage	32 %

La même couleur additionnée de 5 % de sirop de glucose n'a affaibli que de 26 % aux chambres chaudes et de 28 % au vaporisage.

Les essais. portant comparativement sur l'acide cyanique et sur l'acide oxalique, ont donné des résultats curieux :

L'acide cyanique n'a produit aucun affaiblissement appréciable au vaporisage, tandis que, par suspension aux chambres chaudes, cet acide a détruit la fibre avec plus d'énergie que l'acide oxalique.

Relativement à la protection exercée par la glucose, M. A. Wehrlin ajoute quelques observations verbales que le secrétaire le prie de rédiger et qui figureront à la suite du procès-verbal.

M. Dépierre soumet quelques échantillons d'un article imprimé imitant le velours frappé. La réussite en est remarquable et la fabrication toute spéciale en est réalisée par impression de couches successives de dissolution de caoutchouc dans la benzine, recouvertes au fur et à mesure de tontisse de coton teinte. Ces étoffes, destinées à la tenture, ont été fabriquées dans la maison Blanche, à Puteaux, en 1878, spécialement pour le duc d'Aumale.

Atténuation de l'affaiblissement produit par l'acide oxalique sur le coton. emploi de la glycérine. — Note supplémentaire de M. Alphonse Wehrlin. — En 1873, dans la maison Steinbach, Kœchlin et Cie, à Mulhouse. ayant eu à renforcer un rongeant à l'acide oxalique. j'ai été amené à ajouter, à la recette primitive, une certaine quantité de glycérine qui. tout en fournissant la dissolution d'une plus forte proportion d'acide oxalique, empêchait la formation de cristaux dans la couleur.

Cette nouvelle recette, employée d'abord pour des dessins très fins et difficiles à ronger, a été appliquée, par la suite, à des dessins spéciaux qui comportaient de grandes masses de blanc.

J'ai pu constater que le rongeant renfermant de la glycérine, quoique beaucoup plus chargé en acide oxalique que le rongeant primitif, affaiblissait moins le tissu et ne donnait plus lieu à aucune cassure pendant le séchage à la chambre chaude.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV° — 1re PARTIE

Livraison 714 JUIN Année 1901

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900 (1)

Par MM. P. Gloess et R. Bernard

(*Suite*)

Exposition Nationale

V. — Industrie des bougies, des savons et des huiles et graisses animales, végétales et minérales

La maison *Alphonse Ruch* (171, route de Flandre, Aubervilliers (Seine), et 63, rue des Archives, Paris), exposait des glycérines brutes extraites des huiles et corps gras et des lessives de savonnerie, des glycérines raffinées des sulfo-oléates, des huiles solubles et des glycérophosphates.

Cette maison a été fondée en 1860, par M. Ruch, père. En 1875, il s'associa son fils, M. Alphonse Ruch, et s'occupa avec lui du commerce des produits chimiques et de la direction de son usine de matières colorantes de Pantin. En 1895, cette usine fut cédée à M. Edmond Ruch, frère de M. Alphonse Ruch, et M. Alphonse Ruch fonda à Aubervilliers une usine pour l'exploitation de ses brevets relatifs à l'extraction de la glycérine des huiles. Cette usine occupe une superficie de 3 000 mètres carrés de terrain. M. Alphonse Ruch a obtenu une médaille de bronze à l'Exposition Universelle de 1900.

La Société française des glycérines pures Limited (202, quai de Clichy, Paris, et 3, Clements, Lane, London, EC) exposait des glycérines.

Cette maison a été fondée il y a une trentaine d'années sous la raison sociale « Société française des glycérines pures » et au capital social de 400 000 francs, pour l'exploitation d'usines de glycérine situées à Billancourt, à Nantes et à Marseille. Le 1er juillet 1899, elle s'est reconstituée à Londres, sous le régime de la loi anglaise et sous la raison sociale « Société française des glycérines pures Limited » et au capital social de 80 000. Ce changement, insignifiant au premier abord, a l'avantage de lui permettre de vaincre la défiance des acheteurs de glycérine raffinée qui, pour des raisons éminement routinières, n'acceptent que la « glycérine anglaise ».

Les usines actuelles de la Société française des glycérines pures sont situées à Clichy, 204 et 202, quai de Seine, et au Caüet (Marseille) (les usines de Billancourt n'existant plus depuis douze ans, et celles de Nantes depuis huit ans). Elles produisent mensuellement 125 000 kilogrammes de glycérine officinale et 75 000 kilogrammes de dynamite.

La distillation de la glycérine s'y fait par le procédé Scott, dont la Société est concessionnaire pour la France, l'Espagne et l'Italie. Ce procédé est le meilleur de ceux actuellement connus. Il est appliqué par MM. Bœhringer Söhne, à Waldhoff, près Mannheim, par la Kaarsenfabrik Gouda et par les principaux fabricants anglais de glycérine. Le personnel de l'usine de Marseille se compose de douze ouvriers, celui de l'usine de Clichy de vingt ouvriers pour le travail de jour et de vingt autres ouvriers pour le travail de nuit. L'usine de Marseille traite les glycérines

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1901, p. 5 ; février 1901, p. 65 ; mai 1901, p. 289.

des savonniers de Marseille, celle de Clichy, les glycérines produites par les stéariniers français. Elle ne peut songer, en effet, à importer des glycérines brutes de l'étranger, vu les frais de douane extrêmement élevés qui les frappent à leur entrée en France, et elle ne peut par suite (comme d'ailleurs les autres fabricants de glycérine raffinée) compter que sur le marché français. C'est là la raison pour laquelle la glycérine brute est devenue un produit de spéculation. La Société a reçu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris 1900.

La Société marseillaise des glycérines distillées (1, rue des Picpus, Marseille) exposait des glycérines. Cette Société a été fondée par MM. Charles Diemer et Marc Poupardin. Ces messieurs sont associés depuis 1876. Après avoir passé plusieurs années dans d'importantes maisons de Marseille et des Indes où ils s'occupaient de graines oléagineuses, ils continuèrent pour leur propre compte ce commerce à Marseille sous la raison sociale Charles Diemer et Poupardin. En 1887, pour défendre leurs importations, ils fondèrent la fabrique d'huiles Diemer et C°. En 1889, ils firent l'acquisition de l'importante fabrique de savons blancs « les successeurs de D. Leca et C° ». Et, enfin, en décembre 1897, ils fondèrent la Société Marseillaise des glycérines distillées au capital social de 500 000 francs. L'usine exploitée par cette Société est située à Marseille, chemin de Sainte-Marthe. Elle met en fabrication environ 15 000 kilogrammes d'eaux glycérineuses par jour et les soumet à une série de traitements qui lui permet d'en retirer environ 5 000 kilogrammes de glycérine chimiquement pure.

Ces traitements consistent : « 1° à abaisser le titre des lessives glycérineuses jusqu'au degré voulu par dilution ; 2° à les débarrasser des impuretés nuisibles à la distillation par une série de traitements chimiques et mécaniques ; 3° à les évaporer sous pression réduite dans des évaporateurs à effets multiples, construits d'après les plans de M. Paché, directeur de l'usine du chemin de Sainte-Marthe, afin d'en séparer le chlorure de sodium qu'elles contiennent ; 4° à filtrer, puis à distiller, sous pression réduite et à température constante, la lessive concentrée ainsi obtenue ; 5° à concentrer au degré voulu la glycérine distillée et ; 6° à la décolorer par le noir animal purifié. La Société Marseillaise des glycérines distillées est la seule maison de l'Europe continentale qui ait réussi à produire la glycérine chimiquement pure avec des lessives glycérineuses de savonneries. Elle a obtenu deux médailles d'or (Marseille, 1897, et Lyon, 1897, pour la glycérine à dynamite) et un grand prix (Lyon, 1897) pour la glycérine chimiquement pure. A l'Exposition de Paris 1900, elle a obtenu une médaille d'argent, la médaille d'or ayant été donnée à une maison plus ancienne dans ce genre d'industrie.

La maison *Carrière frères* (Bourg-la-Reine, Seine) exposait des bougies, des veilleuses et des bougies de couleur. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Jules Cusinberche* (200, quai de Clichy, Clichy, Seine) exposait de l'acide stéarique, de l'acide oléique, des bougies marque « Clichy » et des savons, marque « Clichy » et « Le Colibri ». Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition de Paris 1867, une médaille d'argent à celle de Paris 1878, une médaille d'or à celle de Paris 1889, une médaille d'or à celle de Paris 1900 et une première médaille à celle de Londres 1862.

La maison *Debadier frères* (ancienne maison Jolivet) (15, rue de la Monnaie et 16, rue de Sèvres, Paris) exposait des cierges et des bougies. Cette maison exploite une fabrique de bougies, sise 66, rue Mademoiselle. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Huyard Marmillon* et Cie (Bordeaux, Gironde) exposait des stéarines et des bougies. Elle était hors concours.

La maison *Jacotin Binoche* et Cie (Billancourt (Seine), rue des Peupliers, 61) exposait de la stéarine, de l'oléine et de la glycérine. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La maison *Lacorre frères* (204, rue Saint-Martin, Paris) exposait des bougies, des cierges, des veilleuses et des rats de cave. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Charles Pain* (30, rue Claude Alfort, Seine) exposait des bougies de couleur et des veilleuses. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *A. Perré et fils* (Elbeuf, Seine-Inférieure) exposait de l'acide stéarique, de l'acide oléique, des bougies et des glycérines. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

Emile Petit (104, route de Landy, Saint-Denis, Seine) présentait, à l'appréciation du jury de la classe 87, une notice concernant un nouveau procédé de saponification sulfurique des corps gras, produisant 25 °/₀ d'acide stéarique de plus que le système actuel, et abaissant, par suite, de 15 francs par 100 kilos, le prix de revient de l'acide stéarique.

L'industrie stéarique est redevable à M. Emile Petit d'un grand nombre de perfectionnements des plus intéressants, que nous passerons brièvement en revue.

1° *Procédé de cristallisation des acides gras permettant l'extraction facile de l'acide stéarique.* — Ce procédé, qui a fait l'objet d'un rapport du chimiste Payen, a été imaginé en 1862. Il permet l'obtention d'acides gras parfaitement cristallisés par des mélanges judicieux des acides gras amorphes, extraits du suif de bœuf de la Plata et de l'huile de palme.

2° *Appareil refroidisseur instantané destiné à récupérer les acides gras concrets entraînés en dissolution par l'acide oléique au sortir de la presse à froid.* — Cet appareil, dont une ré-

duction sert d'appareil de démonstration à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, a été imaginé en 1879. Il se compose essentiellement d'un réfrigérant de forme circulaire à mouvement rotatif, sur la surface duquel l'acide oléique chargé de corps concrets, vient se congeler instantanément sous forme d'un ruban sans fin qui est détaché automatiquement par une lame.

Ce procédé de refroidissement en couches minces est appliqué dans divers pays étrangers, notamment en Hollande. Il réduit au 1/30e la dépense de glace. Présenté à l'Académie des Sciences, il a été jugé suffisamment intéressant pour motiver la nomination d'une commission de trois membres : MM. Chevreul, Debray et Troost, lesquels ont assisté aux expériences industrielles, ont constaté les progrès réalisés et ont apprécié toute l'importance de la découverte.

3° *Appareil élévateur automatique assurant la décomposition absolue du savon calcaire par l'acide sulfurique et réduisant du quart la durée de l'opération et des trois quarts la dépense de vapeur.* — Cet appareil se compose essentiellement d'un tube d'ascension placé verticalement au centre de la cuve et muni, à sa partie inférieure, d'une lentille dont la concavité regarde le fond de la cuve et sous laquelle est logé un serpentin de vapeur percé de trous. La partie supérieure de ce tube est surmontée d'une coupole en forme de parapluie, sur laquelle vient s'étendre uniformément l'eau acide ascensionnée. Un chapeau fixe au droit de la sortie en barre le mouvement. La vapeur fournie par le serpentin produit, sous la lentille, un vide qui se traduit dans le tube et détermine l'ascension constante du liquide. L'eau acide, en raison de sa densité, descend au fond de la cuve, actionnant dans sa course le savon calcaire qui se trouve dès lors entièrement et rapidement décomposé.

4° *Appareil doublant la vitesse de distillation des corps gras.* — Cet appareil, inventé en 1888, se compose essentiellement d'un tube de section déterminée, placé verticalement dans l'axe de l'alambic. Ce tube est évasé à sa partie inférieure, en forme de coupole placée directement au-dessus du serpentin à vapeur, surchauffée, et est surmonté d'un chapeau placé à une certaine distance de son orifice supérieur. Ce dispositif constitue, au sein de la matière à distiller, une sorte d'appareil évaporatoire de petite dimension, constamment alimenté d'acides gras, dans lequel la vapeur s'émulsionne immédiatement avec la matière à distiller et lui abandonne, par suite, toutes ses colories utiles, pour la porter instantanément à son point d'ébullition. Les vapeurs mixtes, ainsi produites, s'élèvent rapidement dans le tube central où elles sont protégées contre le refroidissement par la couche d'acides gras dans laquelle tout l'appareil est submergé, et elles viennent déboucher avec une grande force à la partie supérieure. A ce point elles viennent se briser contre le chapeau et se trouvent, par suite, analysées. Les liquides entraînés mécaniquement refluent dans l'alambic, tandis que les vapeurs mixtes, eau et acides gras, se trouvent élevées au droit de la trompe qui relie l'alambic au réfrigérant et s'engagent immédiatement dans le serpentin, sans avoir le temps de subir aucune condensation dans l'appareil.

5° *Appareil à cuvettes étagées destiné au refroidissement des liquides* (1). — Cet appareil, inventé en 1889, se compose d'un certain nombre de colonnes de cuvettes superposées dont le fond est parsemé de petits godets percés de trous. Cette disposition de trous en saillie permet au liquide à refroidir de s'écouler d'une cuvette à l'autre en filets minces et parallèles, c'est-à-dire sous forme de pluie, offrant ainsi à l'atmosphère son maximum de surface d'évaporation. Un certain nombre de cuvettes superposées est nécessaires. Elles ont pour effet de neutraliser la vitesse de chute du liquide afin de renouveler les surfaces d'évaporation et de donner au liquide un temps suffisant pour abandonner l'excédent de ses calories.

Les liquides bouillants sont ramenés à une température inférieure à celle de l'air ambiant en moins de cinq minutes. La production de liquide froid est de 6 000 litres à l'heure.

6° *Appareil à rogner les bougies à froid par tranches graduées.* — Dans cet appareil, inventé en 1892, un tambour, porteur de tubes placés verticalement à sa périphérie, et calibrés suivant la grosseur de la bougie, pivote sur son axe. Un guide en forme de cercle et indépendant du tambour est placé sous le dit tambour au droit des tubes ; il est destiné à soutenir les bougies par la tête à leur descente des tubes.

Il a un mouvement ascendant et descendant qui permet de régler les différentes longueurs des bougies du commerce. Une garniture de cuir adaptée au guide protège la tête des bougies contre le choc au moment de leur chute. Comme la bougie en raison de sa friabilité, ne peut être rognée à froid sans brèche au talon, c'est-à-dire à arête vive, qu'à la condition expresse de procéder par tranches minces, le guide sur lequel repose la bougie a sa surface graduée obligeant ainsi chaque bougie à recevoir trois coupes. Le tambour dans son mouvement de rotation, entraîne les bougies dont il est rempli vers les couteaux, au nombre de trois. Chaque bougie glisse vers le guide qui est fixe en en suivant la surface, de telle sorte qu'elle ne présente au premier couteau qu'un tiers seulement de la partie à rogner. Elle remonte ensuite du second tiers lorsqu'elle se présente devant le second couteau, puis elle s'élève une dernière fois devant le troisième qui termine le rognage et en règle le poids.

Comme il est nécessaire que les tubes soient calibrés exactement à la grosseur des bougies afin

(1) Déposé à l'École Centrale de Paris.

d'éviter une dégradation du talon, un galet fixe roule sur l'embouchure des tubes, provoquant ainsi le décollage et la descente de la bougie qui resterait souvent suspendue. Pour regler la longueur de la bougie, l'on fait monter ou descendre le guide circulaire, sur lequel elle repose, au moyen d'un volant qui suit le pas de vis d'un arbre placé verticalement sur lequel il est monté.

7° *Appareil pour la saponification sulfurique des corps gras par pulvérisation préalable.* — Cet appareil, imaginé en 1894, se compose d'une cuve fixe dans laquelle tourne horizontalement une série de plateaux ou couronnes superposées. L'acide sulfurique ainsi que le corps gras sont amenés tous deux sur le même plateau et à des places différentes, dans le rapport de 2 $^1/_2$ pour cent, qui sont mathématiquement observées par l'usage du tube de Mariotte. Chaque plateau, sous l'action de la force centrifuge, produit dès lors mathématiquement et à l'état humide des couches successives d'acide sulfurique et de corps gras, lesquelles viennent ensuite se joindre à la périphérie pour former contact. Par ce procédé il n'existe plus de produit corrosif à l'état libre et la carbonisation est évitée. Il donne un rendement en acide stéarique de 15 $^0/_0$ plus élevé que les procédés anciens, il permet l'emploi des graisses communes et à bas prix, il supprime la distillation, il permet l'obtention d'oléine de pure saponification et il amoindrit de 12 francs par 100 kilos les frais généraux de fabrication.

8° *Procédé de saponification des corps gras par émulsion préalable fractionnée.* — Ce procédé, imaginé en 1895, consiste à éteindre préalablement la chaux employée pour la saponification dans une quantité d'eau égale en volume à celle du corps gras neutre à traiter, afin que chaque molécule de graisse ait une molécule équivalente de lait chaux, puis à réaliser l'empâtage au moyen d'un petit barboteur en forme d'entonnoir fixé à l'orifice de l'autoclave dans lequel s'écoulent, dans un rapport constant et invariable, le lait de chaux et le corps gras par le concours du tube Mariotte Dans ces conditions le lait, de chaux est uniformément réparti dans toute la masse grasse et la cuisson par la vapeur s'effectue plus rapidement.

La Société des Bougies de l'Etoile. L. Félix Fournier et Cie (Paris et Marseille) Société en commandite par actions, au capital de 8 500 000 francs, exposait des bougies stéariques, de l'acide stéarique, de l'acide oléique, de la glycérine, du savon de ménage et du savon de toilette. Cette maison est la plus ancienne des stéarineries françaises. Elle doit sa fondation à M. Adolphe de Milly, qui créa, en 1831, une usine à Paris pour la fabrication de la stéarine, et qui, cinq ans plus tard, en 1836, en créa une autre à Marseille en association avec M. Frédéric Fournier. Ce sont ces deux usines constamment agrandies et améliorées depuis cette époque qu'exploite aujourd'hui la Société des Bougies de l'Etoile, sous la raison sociale L. Félix Fournier et Cie. Leur installation se compose de 18 réservoirs pouvant renfermer chacun 300 000 kilos de suif ou d'huile de palme, 8 autoclaves en cuivre permettant le traitement de 120 000 kilos de matières premières par jour; appareils à concentrer les glycérines produisant annuellement 2 millions de kilos de glycérine; 15 alambics permettant la distillation de 1 000 kilos d'acides gras par heure; 80 000 mouleaux; 70 presses à froid et 46 presses à chaud pour la séparation des acides stéarique et oléique, machines à glace permettant la séparation de l'oléine d'avec les corps gras solides qu'elle peut avoir retenus en dissolution et produisant ainsi 8 à 9 millions de kilos d'oléine purifiée par an; coulerie (vaste hall de 5 000 mètres carrés de superficie) renfermant 55 machines brevetées à couler les bougies, produisant annuellement 300 millions de bougies; rogneuses permettant de couper, de lustrer et de marquer 8 000 bougies à l'heure; atelier de pliage occupant 150 ouvrières; fabrique d'étuis à bougies; magasins généraux occupant une surface de 2 000 mètres carrés; chaufferie contenant vingt générateurs Belleville, d'une force totale de 6 000 chevaux et utilisant 140 tonnes de charbon par jour et vaporisant dans le même temps environ 600 mètres cubes d'eau; 6 machines motrices d'une force totale de 1 200 chevaux; métiers à confectionner les mèches, fabriquant annuellement 90 000 kilos de mèches; métiers à tisser les scourtins en crin ou en poils de chèvre qui servent à la confection des 13 000 serviettes utilisées par la maison Fournier pour le pressage des acides gras; atelier de chaudronnerie; atelier de ferblanterie; atelier de menuiserie; atelier de mécanique contenant 12 tours, 3 machines à perces radiales, 6 machines à percer, 2 raboteuses, 2 étaux limeurs, 3 machines à fraiser, 3 forges, 1 marteau pilon et de nombreuses machines outils; tonnellerie servant à la réparation de 150 000 fûts par an; caisserie fabriquant 7 à 800 000 caisses par an et un laboratoire d'essais et de recherches occupant quatre chimistes.

La production totale annuelle de la maison Fournier atteint 35 000 000 de paquets de bougies (soit environ la moitié de la consommation française, 2 500 000 kilos de glycérine et 9 000 000 de kilos d'oléine).

La consommation s'élève à 28 000 000 de kilos de matières premières, 42 000 tonnes de charbon, 800 000 caisses et caissettes d'emballage, 90 000 kilos de mèches et 1 500 000 kilogs de papier d'emballage.

La maison Fournier a obtenu un grand prix à l'Exposition universelle de Paris 1900.

La Société anonyme de stéarinerie de Dijon (Dijon, Côte-d'Or) exposait de la stéarine, de la glycérine et des bougies. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La Société de stéarinerie et de savonnerie de Lyon (60, chemin de Gerland, Lyon) exposait des acides stéarique et oléique de saponification et de distillation, des bougies stéariques, des glycérines, des savons divers, des cierges en stéarine et en cire blanche et des bougies de couleur. Cette Société a été constituée en 1895, au capital social de 2 millions de francs par la réunion des cinq stéarineries qui existaient alors à Lyon et dont la fondation remontait à 1837-1840. Elle a concentré la fabrication lyonnaise de la stéarine dans deux usines appliquant l'une la saponification calcaire, l'autre la distillation des corps gras. Elle a entrepris en outre le blanchiment de la cire et la fabrication des cierges en cire, de la glycérine, du savon blanc de ménage, du savon marbré, des savons industriels à l'oléine, à base de soude ou de potasse, et des savons résineux.

Son matériel se compose d'une série de générateurs à vapeur d'une force de 1 600 chevaux, de plusieurs machines à vapeur d'une force totale de 300 chevaux, d'une usine électrique, de 7 appareils à saponifier, système Droux, de 3 appareils à distiller, de 36 presses hydrauliques mues par des accumulateurs de pression, de 170 machines à couler, de 3 machines à glace produisant 50, 100 et 150 kilos de glace à l'heure (pour le refroidissement des oléines), de 21 filtres-presses et de tout le matériel nécessaire à l'extraction des corps gras par le sulfure de carbone.

Les matières premières qu'elle emploie forment un total de 7 700 000 kilos, soit : 6 500 000 kilos de matières grasses (suifs et huiles de palmes) utilisées pour la stéarinerie et 1 200 000 kilos de matières premières utilisées pour la savonnerie.

Ses rendements moyens sont pour la saponification : 50 à 52 $^0/_0$ d'acide stéarique, 43 à 45 $^0/_0$ d'acide oléique et 10 $^0/_0$ de glycérine à 28° ; pour la distillation après saponification et acidification : 60 à 62 $^0/_0$ d'acide stéarique, 32 à 34 $^0/_0$ d'acide oléique et 8 $^0/_0$ de glycérine.

Sa production annuelle, qui trouve son écoulement en France, en Algérie, en Italie, en Suisse et dans les Balkans, s'élève à 5 000 000 de paquets de bougies, 1 500 000 kilogs d'acide stéarique, 2 800 000 kilogs d'acide oléique, 700 000 kilogs de glycérine et 1 600 000 kilogs de savon. Son personnel se compose de 500 ouvriers et ouvrières. Elle a obtenu une médaille d'or.

La Savonnerie Honoré Arnavon (10-12, rue Fort-Notre-Dame, et 68-70, rue Sainte, Marseille) exposait du savon pour les usages industriels, du savon de ménage, du savon de toilette, du savon pour les usages agricoles et une collection très complète des différentes graines oléagineuses et des huiles qui en dérivent, ainsi que des différentes graisses animales. Cette maison a été fondée, vers la fin du siècle dernier, par Honoré Arnavon, qui faisait le commerce avec la Martinique et fonda deux savonneries. Il eut pour successeurs : Honoré Pascal Arnavon, qui acheta en 1808, les deux usines, la « Neuve » et la « Vieille » ; Honoré Mathieu Arnavon qui réalisa dans l'installation industrielle comme dans l'industrie elle-même les premiers progrès sérieux, et Honoré Louis Arnavon, chef actuel de la maison. Les usines la « Neuve » et la « Vieille » s'étendent sur un espace de 4 500 mètres carrés entièrement couverts en bâtiments de deux étages sur caves. Leur installation, constamment améliorée depuis 1861, se compose actuellement de 14 chaudières d'une capacité totale de 400 mètres cubes servant à la cuisson du savon, de 32 jeux de mises et de 20 trempages servant à la confection des savons marbrés, de 3 jeux de mises pouvant contenir 1 200 pains de 20 kilos et servant à la confection des savons blancs de ménage, de 3 jeux de mises de la même contenance, servant à la fabrication des savons industriels, de 5 générateurs de 54 mètres carrés de surface de chauffe, de 1 machine de 40 chevaux actionnant 4 monte pains, 18 pompes, 2 batteuses, 2 ventilateurs et 2 caustificateurs et de 1 machine spéciale actionnant 3 chenaillers et plusieurs monte-pâte. Le personnel de ces usines se compose de 1 ingénieur chimiste, de 6 employés de bureau, de 2 contre-maîtres, de 3 mécaniciens, de 3 chauffeurs, de 1 chaudronnier et de 80 à 100 ouvriers. Leur production annuelle varie de 8 millions à 8 500 000 kilos de savon, comprenant : les savons industriels (savon blanc supérieur à l'huile lampante, savon blanc extra à l'huile d'olive, savon blanc de première qualité aux huiles d'olive et d'arachide, savon vert à l'huile d'olive extraite par le sulfure de carbone, savon à l'huile de palme et savon aux huiles de coprah et d'arachide) les savons de ménage (savon bleu pâle de Marseille à croûte blanche, savon bleu vif de Marseille à croûte rouge, savons bleus pâles et bleus vifs, recuits, destinés à l'exportation, savon blanc extra « Le Panaché » garanti 72 $^0/_0$ huile et alcali, savon blanc mousseux « Le Phare » et « Notre-Dame de Délivrance » et savon rouge dit « l'Acajou » fabriqué avec les huiles basses de coton) ; les savons de toilette (marque « Tartarin », marque « l'Adonis »), etc. ; et le savon pour la vigne, ou savon Lavergne, servant à la fixation du sulfate de cuivre, et des antiseptiques similaires sur les feuilles des végétaux.

La maison Honoré Arnavon a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, notamment une mention honorable (New-York, 1853), deux « prize medal » (Londres 1851 et 1812), deux médailles de première classe (Paris, 1855), deux médailles d'or (Paris, 1867 et 1878) et deux grands prix (Paris, 1889, et Bruxelles, 1897).

Elle a été hors concours et membre du jury à l'Exposition universelle de 1900.

Emile Baron fils (5, boulevard Romieu, Marseille) exposait des savons blancs et de la glycé-

rine. Emile Baron était commissaire rapporteur suppléant à l'Exposition de Chicago, de 1893, et membre du jury à l'Exposition universelle de Paris, 1900. Il est chevalier de la Légion d'honneur.

Auguste Chailley (20, rue de Chaligny, Paris) exposait des savons et des produits chimiques à détacher les étoffes. Il a obtenu une mention honorable.

La maison *Desmarais frères* (42, rue des Mathurins, Paris) exposait des savons et des glycérines. Elle était hors concours.

La maison *Dibon* fils aîné (Avignon) exposait des savons. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *O. Enjobras et Cie* (Saint-Fons, Rhône) exposait des glycérines et des savons blancs. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Félix Eydoux* (rue d'Eguison, quartier Mempenti, Marseille) exposait des savons divers. Elle a obtenu un grand prix.

La maison *Fournier Debièvre* (77, rue de Carnoy, Lambersart, Nord), exposait du savon mou, diaphane, extra-clair, marque « Le Petit Château ». Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Paul Gaigé et Cie* (44, rue de la Haie-Coq Aubervilliers), exposait des savons résineux, des huiles et des graisses animales. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Jacotin, Binoche et Cie* (61, rue des Peupliers, Billancourt, Seine) exposait des savons. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

Mme veuve L. J. Lecat (Maison-Alfort, Seine) exposait du savon minéral. La préparation de ce savon a été imaginée en 1862, par M. L. J. Lecat. Ses propriétés dégraissantes, énergiques, et son innocuité absolue le signalèrent dès l'abord à l'attention des consommateurs.

En 1877, l'usine a été transportée de Compiègne à Maison-Alfort, et considérablement agrandie par suite de la demande croissante.

La maison Lecat a obtenu une mention honorable à l'Exposition universelle de Paris, 1867, une médaille de bronze à celle de Paris, 1889, et une médaille d'argent à celle de Paris, 1900.

La Savonnerie Michaud (89, avenue de la République, Aubervilliers), exposait des savons divers et de la glycérine.

Cette maison, fondée en 1836 par MM. Legrand père et fils, a été cédée par eux à M. Michaud père, en 1849. Elle est devenue la propriété de MM. Michaud fils en 1873 et elle est dirigée, depuis 1897, par la Société « Michaud » actuelle. Sous ces différentes directions, son importance n'a fait que grandir et s'affermir d'année en année, et sa production annuelle, qui était de 250 000 kilos en 1836, a atteint, en 1899 : 6 540 000 kilos.

Sa fabrication comprend les produits suivants :

1° *Savon de Paris.* — Ce savon est un savon d'oléine, fabriqué par la maison Michaud depuis près de soixante ans. C'est le premier savon qui ait été moulé et livré en morceaux estampillés sur les six faces. Il est utilisé comme savon de ménage et comme savon industriel. Il sert de base à certaines préparations pour le blanchiment et à des savons spéciaux antiseptiques, désinfectants, etc.

2° *Savon blanc Michaud « Type de pureté ».* — Ce savon est préparé avec la plus fine qualité de suif de bœuf comestible, le suif de creton extra. Parfumé, il sert pour la toilette ; non parfumé, il est employé dans l'industrie des cotons et des toiles, pour le glaçage et l'apprêtage de la lingerie et pour le lustrage des étoffes.

3° *Savon jaune à l'huile de palme.* — Ce savon est fabriqué avec l'huile de palme la plus fine, provenant de Lagos. Il est employé spécialement par les teinturiers en soie pour le dégraissage et le lavage de leurs étoffes. Il donne au tissu une odeur prononcée de violette qui le fait apprécier. Il est aussi employé pour colorer et parfumer certains savons, les savons au miel, par exemple.

4° *Savon blanc à l'huile de palme.* — Ce savon est fabriqué avec de l'huile de palme « Lagos » décolorée. Ce savon a une odeur de violette encore plus prononcée que le précédent. Il est très recherché par les parfumeurs.

5° *Savon blanc spécial pour parfumeurs.* — Ce savon est livré aux parfumeurs qui le travaillent, le colorent et le parfument. Il est préparé à l'aide du « corps de bœuf », comestible le plus pur. Il est parfaitement neutre et ne renferme plus trace de produits saponifiables, susceptibles de rancir.

6° *Savons marbrés.* — Savon de l'Ouest rouge ou bleu, savon « le Cercle », bleu pâle, à manteau. Ces savons mousseux sont destinés au blanchissage du linge. Ils sont faits avec des huiles liquides (de coton, d'arachide et de sésame), des huiles concrètes (de coprah, de palmiste et de palme) et des suifs.

7° *Savons blancs.* — Ils comprennent trois qualités : la première à 72 %, la deuxième à 65 % et la troisième à 60 %. Ils sont préparés avec des huiles liquides d'olive, de coton, de sésame et d'arachide et des huiles concrètes de coprah et de palmiste. Ils sont utilisés pour le ménage et possèdent la propriété de mousser énormément.

8° *Savons divers.* — Savons résineux pour l'exportation, savons noirs pour les industries des

métaux, savons bronze de nuance jaune ou noire, savons chocolat pour le blanchissage, savon goudron pour les usages pharmaceutiques et vétérinaires.

6° *Savonnettes de toilette.*

10° *Glycérine.* — Cette glycérine est obtenue en chauffant pendant 10 heures sous une pression de 10 kilos, 1 000 kilos de corps gras neutre, 3 kilos de poudre de zinc et un poids convenable d'eau. Ce traitement détermine la séparation complète des acides gras d'avec la glycérine, et la glycérine ainsi obtenue est incolore. L'usine Michaud possède quatre autoclaves de 1900 litres de capacité totale, permettant une production annuelle de 230 000 kilos de glycérine.

La maison Michaud a obtenu de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment deux médailles d'argent (Paris, 1867, Melbourne, 1880) deux médailles d'or (Paris, 1878, Amsterdam, 1883), trois diplômes d'honneur (Périgueux, 1880, Anvers, 1885, Le Havre, 1887) et quatre grands prix (Lyon, 1894, Anvers, 1894, Paris, 1900).

Elle était hors concours aux Expositions de Paris, 1889, Chicago, 1893 et Rouen 1896 ; et M. Michaud était membre du jury des Expositions de Barcelone, 1888, et de Paris, 1889.

La *Savonnerie veuve Ch. Morel* (42, Chemin-de-Saint-Just, Marseille) exposait du savon blanc. Cette maison, fondée en 1860, possède deux usines érigées aux portes de Marseille, au lieu dit de la Tête-Noire, occupant une surface de 18 000 mètres carrés. Elles s'occupent exclusivement de la fabrication des savons blancs à base de soude. Leur installation comprend : un atelier de fabrication des lessives renfermant 125 barquieux pour la caustification de la soude et 45 récipients destinés à recevoir les lessives, un atelier pour l'autoclavation des huiles et leur scission en glycérine et acide gras, renfermant 6 autoclaves en cuivre, un atelier pour l'empâtage et le relargage des savons, renfermant 23 chaudrons de 3,25 m. de diamètre et de 3,50 m. de profondeur, pouvant recevoir chacun 30 000 kilogrammes de savon, deux pompes rotatives à double aspiration pour le refoulement de la pâte de savon dans les mises, un atelier de séchage, de moulage et d'estampage occupant une surface de 3 400 mètres carrés de terrain, 16 pompes, 18 bouilleurs d'une puissance totale de 900 chevaux, 1 dynamo et 6 moteurs horizontaux. Le tuyautage, qui conduit le long des murs des usines la vapeur destinée au chauffage des chaudières et au fonctionnement des pompes et des machines, a une longueur totale de 15 kilomètres. La production de la maison Morel est de 14 000 000 de kilogrammes de savon blanc et de 1 000 000 de kilogrammes de glycérine de pure saponification. Sa consommation en matières premières s'élève à 10 000 000 de kilogrammes d'huile, 7 000 000 de kilogrammes de soude, 500 000 kilogrammes de chaux, 6 000 000 de kilogrammes de charbon et 800 000 kilogrammes de sel marin. Ses marques principales sont : le savon « de la Bonne Mère » et le savon « Sacré-Cœur ». Elle a obtenu un grand prix à l'Exposition universelle de 1900.

Les *Savonneries à vapeur du « Fer à Cheval J.-B. Paul* (196, avenue d'Arenc, Marseille) exposait des savons blancs. Cette maison a été fondée, en 1864, par J.-B. Paul. A cette époque, le savon bleu pâle jouissait des faveurs du public. M. J.-B. Paul songea à lui substituer le savon blanc mousseux (72 % huile et alcali). En 1897, il construisit le vaste établissement situé, 196, avenue d'Arenc, à 100 mètres de la gare d'Arenc et à 200 mètres des bassins Nord, qui constitue l'usine actuelle du « Fer à Cheval ». Les bâtiments de cette usine occupent une superficie de 3 000 mètres carrés de terrain. Ils se composent : d'un atelier de fabrication couvrant une surface de 1 500 mètres carrés de terrain, d'une salle des mises, dans laquelle de longs canaux de bois prenant sous les chaudières amènent le savon liquide par une pente douce jusqu'aux divers compartiments dans lesquels il se refroidit sous forme de blocs, qui sont ensuite divisés en pains de différents poids, d'un atelier d'emballage et d'expédition, d'une salle de machines à frapper de 320 mètres carrés de superficie et d'un magasin d'huile (permettant d'emmagasiner 350 000 kilogrammes d'huile). Ses appareils de fabrication comprennent : « 6 chaudrons à cuire, d'une contenance de 40 000 kilogrammes chacun et s'alignant sous des caisses à lessive et des tuyautages chargés de les servir ; des caustificateurs concentreurs permettant, de caustifier 10 000 kilogrammes de lessive par 24 heures (économisant ainsi 74 heures de travail sur les anciennes méthodes) ; des chenaillers à évaporer les lessives et à récupérer les glycérines, permettant de livrer annuellement 400 000 kilogrammes de glycérine concentrée à 80 % ; une machine à vapeur d'une force de 50 chevaux (actionnant des pompes à lessives, des frappeuses et une dynamo) ; 10 frappeuses, cinq coupeuses (débitant journellement 30 000 morceaux de tout calibre) et une pompe rotative servant à envoyer l'huile du magasin aux chaudières de saponification. Cette maison a obtenu une grande médaille d'or.

La maison *A. Perré et ses fils* (Elbeuf, Seine-Inf.) exposait des savons. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La maison *Charles Roux, fils, Charles Canaple, successeur* (81, rue Sainte, Marseille) exposait des savons et des glycérines.

Cette maison a été fondée, le 15 janvier 1828, par M. Charles Roux, père de d'un des membres de la raison sociale actuelle. Successivement agrandie depuis cette époque, elle comprend actuellement trois usines communiquant entre elles : « la Poulhariez », « le Puits » et « la Gavotte ».

Dans la première se fabrique spécialement le savon bleu pâle et le savon bleu vif, dont la production annuelle est de 3 500 000 kilogrammes. Dans la seconde se prépare le savon blanc à base d'huile d'olive, à raison de 500 000 kilogrammes par an et le savon de Pulpes, à raison de 800 000 kilogrammes par an. Enfin, la troisième fait exclusivement le savon blanc en pains, en barres et en morceaux frappés (à 60 % et 72 %). Elle en livre annuellement 3 500 000 kilogrammes au commerce.

Les matières premières employées par ces trois usines sont : « pour les corps gras, « les huiles d'olives de Provence, d'Italie, de Grèce, d'Asie Mineure, d'Algérie et de Tunisie, les pulpes d'olives, les graines d'arachide d'Espagne et d'Afrique occidentale, les sésames blancs, bigarrés et bruns d'Afrique et de l'Inde et les noix de coco et de palmiste ; pour les matières minérales : la soude brute Leblanc, la soude Solvay, la soude caustique, la chaux, le sel marin, le sulfate de fer (destiné à la coloration de la marbrure du savon), le rouge d'Angleterre (utilisé pour la production du savon « bleu vif ») et la glycérine.

Dès 1855, M. Charles Roux représenta la savonnerie marseillaise à l'Exposition universelle de Paris en la double qualité de délégué de la Chambre de commerce et de fabricant de savon de Marseille. Il avait pris l'initiative d'une exposition collective dont ses produits, à part le savon blanc, firent tous les frais. Une médaille d'honneur accordée à la *Savonnerie marseillaise* fut la récompense de ses efforts. M. Roux avait également obtenu à cette Exposition une médaille de première classe comme exposant particulier. En 1860, il obtint une médaille d'argent au concours régional de Montpellier, en 1861, une médaille d'or au concours régional de Marseille et, en 1862, une médaille à l'Exposition universelle de Londres. En 1865 et en 1866, il obtint deux diplômes d'honneur aux concours régionaux de Nice et de Toulouse et, en 1867, une médaille d'or à l'Exposition universelle de Paris. En 1876, M. Jules-Charles Roux resta seul chef de la maison après la mort de son père et obtint une médaille à l'Exposition de Philadelphie. L'Exposition universelle de Paris, de 1878, lui valut une médaille d'or personnelle. Enfin, en 1889, il fut mis hors concours, nommé membre du Jury et désigné comme rapporteur pour la savonnerie dans la classe 45. Cette même année, ayant été nommé député de Marseille, il confia la direction de ses usines à son beau-frère, M. Ch. Canaple, qui était son associé depuis 1876, et, en 1897, il lui laissa entièrement la suite de sa maison sous la nouvelle raison sociale « Charles Roux, fils, Ch. Canaple, successeur ». M. Ch. Canaple, par son habile direction et la nouvelle impulsion qu'il a su imprimer à son affaire, est arrivé à lui donner un développement qui ne tend qu'à s'accroître de jour en jour. En 1894, il fut mis hors concours et nommé membre du Jury de l'Exposition universelle internationale et coloniale de Lyon, et enfin, en 1900, il a obtenu un grand prix à l'Exposition universelle de Paris. Ayant appris par expérience, combien l'industrie avait besoin des secours de la science, la maison Ch. Roux fils, Ch. Canaple successeur a installé dans son usine un laboratoire fonctionnant régulièrement où un chimiste dont nos lecteurs ont pu apprécier les articles, M. Merklen fait sous sa direction les essais utiles à son industrie, expérimente tous les corps gras nouveaux, tous les procédés qui viennent au jour.

Si l'on ajoute que la maison Ch. Roux fils et son successeur sont depuis plus de trente ans les abonnées du *Moniteur Scientifique* pour leurs usines, on voit qu'elle est dans les conditions voulues pour prospérer encore pendant de nombreuses années.

La *Société anonyme de savonnerie marseillaise* (90, chemin du Rouet, Marseille) exposait du savon et des glycérines. Elle était hors concours.

La *Savonnerie Sainte-Anne* (17, rue de la République, Marseille) exposait des savons et des glycérines. Cette maison a été fondée, en 1887, à Sainte-Anne (banlieue de Marseille), par MM. L. Fouquet et Cie, et a été cédée, en 1892, à M. Félix Tourasse. L'usine de Sainte-Anne, située sur un terrain de 10 000 mètres carrés, comporte tout le perfectionnement moderne de l'industrie de la savonnerie et peut produire annuellement 10 000 000 de kilogrammes de savon et 250 000 kilogrammes environ de glycérine de lessive à 80°. Elle ne fabrique qu'une seule marque de savon : le savon blanc extra pur à 72 %, huile et alcali, marque « la Mouche ». Ce savon se recommande au consommateur par sa pureté extrême, sa grande finesse et surtout par sa résistance à l'usage qui le rend économique. La vente annuelle, qui n'était que de 1 000 000 de kilogrammes en 1891, a dépassé 3 000 000 de kilogrammes en 1899.

La *Savonnerie Saint-Michel* (84, rue de la Fédération, Montreuil-sous-Bois, Seine) exposait du savon bronze en barres, du savon au goudron de Norvège, du savon anglais, des savons à base de sable et des cristaux de soude. Cette maison, fondée en 1868, a été achetée, en 1882, par M. J. Chevalier. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition régionale de Montreuil et une médaille de bronze à l'Exposition universelle de 1900.

La *Savonnerie et Parfumerie du Congo*, Victor Vaissier (2, rue de Mouveaux, Roubaix) exposait des savons de toilette. Cette maison a été fondée, par M. Victor Vaissier. Elle possède deux usines, sises à Roubaix, 52, rue de Mouveaux, et 26, rue d'Italie, occupant 350 ouvriers et ouvrières et pourvues d'un outillage des plus perfectionnés.

Elle a obtenu une médaille d'or à l'Exposition de Bruxelles, de 1897, et elle était hors concours

l'exposition de Paris de 1900 (pour les classes des produits hygiéniques, de la parfumerie et de l'exportation). M. Victor Vaissier était membre du Jury des récompenses.

Le *Syndicat des fabricants de savon de Marseille* (1, place de la Bourse, Marseille) exposait des matières premières pour savonneries, des savons divers et des sous-produits (lessives glycérineuses et glycérines de saponification. Il était hors concours.

La maison *Talvande, frères, et Douault* (41, quai de la Fosse, Nantes) exposait des savons, des acides gras, des glycérines, des huiles à savonnerie et des tourteaux résiduaires. Cette maison a été fondée, au mois de juin 1877, par MM. Talvande, frères, et Douault sous la dénomination de « Savonnerie marseillaise de l'Abbaye ». Ses usines se trouvent situées à Chantenay-sur-Loire. Elles occupent une superficie de 22 000 mètres carrés et emploient 190 hommes et 40 femmes. Elles comprennent : une fabrique de savons divers produisant 6 000 000 de kilogrammes de savons par an, une fabrique d'huiles de coprah composée de 27 presses marseillaises, triturant environ 30 000 kilogrammes d'amandes de coprah par 24 heures, soit 9 000 000 millions de kilogrammes par an, représentant une production en huiles de 6 000 000 de kilogrammes, et en tourteaux de 3 000 000 de kilogrammes ; une fabrique d'huiles de coton composée de deux séries, de 4 presses anglo-américaines triturant ensemble 40 000 kilogrammes de graines par 24 heures, soit 12 000 000 de kilogrammes par an, représentant une production en huiles de 2 000 000 de kilogrammes, et en tourteaux de 10 000 000 de kilogrammes ; une fabrique de glycérine composée de 4 autoclaves produisant 300 000 kilogrammes de glycérine de saponification par an ; un atelier comprenant : « d'une part, le matériel nécessaire à la caustification de 26 000 litres de lessive de carbonate de soude par 24 heures et leur évaporation dans le vide, et, d'autre part, les appareils nécessaires à l'extraction et à la concentration dans le vide de la glycérine contenue dans les lessives provenant de la saponification des matières non déglycérinées et plusieurs magasins pouvant contenir 8 000 à 10 000 tonnes de graines oléagineuses, 800 à 1 000 tonnes d'huiles et autres corps gras, 40 000 à 50 000 kilogrammes de glycérine, 1 000 à 1 200 tonnes de tourteaux, 700 000 à 800 000 kilogrammes de savons. La profondeur de la Loire, au niveau de l'usine, permet l'accès aux steamers de 3 000 à 4 000 tonnes, et deux grues roulantes à vapeur permettent d'en opérer très rapidement le chargement et le déchargement. L'usine possède un vaste laboratoire d'analyses et d'essais. Son chiffre d'affaires (entrées et sorties) dépasse 18 000 000 de francs. Le capital social est de 2 400 000 francs entièrement versés. La Société a obtenu un diplôme d'honneur à l'Exposition nationale de Tours, de 1881, et une médaille d'or à l'Exposition universelle de 1900.

La maison Stern, frères (25, rue Victor-Hugo, Pantin) exposait des huiles, des vaselines, des corps gras industriels divers et du *carbolineum* (enduit hydrofuge pour la conservation du bois). Cette maison a été fondée vers 1885. Elle possède cinq succursales (à Londres, Hambourg, Cologne, Turin et Liège) et 45 dépôts principaux. Sa fabrication comprend les huiles de graissage et les vaselines de diverses marques.

Elle s'occupe également de la fabrication des appareils de graissage, ainsi que des parements et des apprêts. Elle occupe dans ses usines 150 ouvriers et 60 employés environ. Elle possède 4 chaudières d'une surface de chauffe de 250 mètres carrés et plusieurs machines à vapeur d'une force totale de 150 chevaux-vapeurs.

Elle a obtenu une médaille d'argent (Paris, 1900) et quatre médailles d'or (Anvers, 1894, Rouen, 1896, Bruxelles, 1897, et Londres, 1899).

La maison L. Constant et Cie exposait des huiles et des graisses industrielles. Cette maison sise, 11, rue de Neuilly, à Clichy (Seine), a été fondée en 1872. Elle s'occupe de la fabrication et de la vente des diverses huiles et graisses industrielles, du tartrophage Constant, de l'insecticide Constant et de quelques autres produits.

La maison L. Constant s'occupe, en outre, de la vente de tous les systèmes de graisseurs et de tous les accessoires pour usines mécaniques. Elle a obtenu jusqu'à présent 25 médailles, et notamment une médaille et un diplôme à l'Exposition universelle de 1900.

La maison *Desmarais, frères* (42, rue des Mathurins, Paris), exposait des huiles et des essences de pétrole. Elle était hors concours.

La maison *Les fils de A. Deutsch* (*de la Meurthe*) (50, rue de Châteaudun, Paris) exposait des huiles minérales et végétales, de l'huile de pétrole pour l'éclairage, des essences minérales, des huiles minérales russes à graisser, des paraffines brutes et raffinées, des cérésines blanches et de couleur et des bougies de paraffine.

Cette maison a été fondée, en 1843, par Alexandre Deutsch (de la Meurthe) et ne comprenait à cette époque qu'une fabrique d'huile de graissage, de distillation de brais résineux et d'épuration d'huiles végétales. Cette fabrique, située à Pantin, rue des Petits-Ponts, forme actuellement encore une petite enclave dans le grand dépôt de Pantin. En 1862, lors de l'apparition des huiles de pétrole en France, la maison Deutsch fut une des premières à rechercher le meilleur procédé de distillation de ces produits jusqu'alors sans emplois. Elle fonda à Philadelphie d'abord, puis en France, de vastes entrepôts pour la réception des pétroles bruts. Elle créa, d'autre part,

les deux grandes distilleries d'huiles de pétrole de Rouen et de Saint-Loubes. L'usine de Rouen, sise quai des Colonies, peut passer journellement en fabrication environ 250 000 litres de pétrole brut ; celle de Saint-Loubes (Gironde), une quantité un peu plus faible. Le pétrole brut leur est expédié directement des lieux de production par de grands vapeurs-citernes dont plusieurs appartiennent à la maison. Deux de ces vapeurs méritent une mention spéciale : la « Luciline » qui peut porter plus de 5 000 tonnes et le « Lion », d'une portée de 3 000 tonnes, qui fut le premier navire-citerne construit en France et le premier à utiliser le pétrole comme moyen de chauffage.

Outre les deux usines de raffinage dont nous venons de parler, l'entreprise possède également de vastes établissements à Pantin, sur le canal de l'Ourcq (comprenant des entrepôts et des ateliers d'emplissage, d'emballage et de ferblanterie), pour l'approvisionnement de la région de Paris et de l'Est de la France, un grand entrepôt à Juvisy, relié aux réseaux de l'Orléans et du P.-L.-M., pour l'approvisionnement du centre et des établissements analogues à Nancy, à Lyon, à Nantes, à Bordeaux et à Toulouse, etc.

A côté de son industrie principale, les huiles de pétrole, la maison A. Deutsch fabrique également dans son usine des « Huileries de l'Ouest », au Havre, toutes les huiles végétales. En outre, elle a établi, en 1884, dans son usine de Pantin, des ateliers pour la fabrication de la paraffine et des bougies de paraffine jusqu'alors importées d'Angleterre et d'Allemagne et, en 1892, elle y a entrepris la fabrication de la cérésine extraite de l'ozokérite ou cire minérale. Enfin, la même année, elle a installé, dans son usine de Rouen, des appareils pour la régénération de l'acide sulfurique ayant servi à l'épuration des pétroles.

La maison « Les fils de A. Deutsch » possède maintenant de nombreuses succursales à l'étranger. En Espagne, elle possède, sous la raison sociale Deutsch et Cie, 4 raffineries de pétrole à Alicante, Séville, Santander et Barcelone et une usine d'acide sulfurique à Séville. En Autriche-Hongrie, elle a construit, pour le compte de la *Mineral Oel raffinerie Aktien Gesellschaft*, l'importante raffinerie de Fiume. Enfin, en Russie, elle a contribué grandement à la création et au développement de la *Société commerciale de Naphte Caspienne et mer Noire* qui est actuellement l'une des plus considérables de Bakou, pour l'extraction, la raffinerie et le commerce du pétrole.

Le personnel des usines françaises de la maison « Les fils de A. Deutsch, de la Meurthe », se compose de 1 500 ouvriers. Elles sont placées sous la haute direction de MM. Henry et Emile Deutsch.

La production de la maison « Les fils de A. Deutsch, de la Meurthe », atteint actuellement 50 000 fûts par mois.

La maison « Les fils de A. Deutsch, de la Meurthe», a obtenu de très nombreuses récompenses aux Expositions, et notamment : une médaille de première classe (Paris, 1887), une médaille de progrès (Vienne, 1873), une médaille d'or (Paris, 1878) et deux diplômes d'honneur (Amsterdam, 1883 et Anvers, 1885). Elle était hors concours à l'Exposition universelle de Paris, 1889.

François Faussemagne (316, avenue de Saxe, Lyon) exposait des vaselines, des huiles minérales et industrielles et des savons. — Cette maison a été fondée en 1851 par M. Faussemagne, père. — Elle exposa la même année ses produits à l'Exposition de Londres et y obtint une médaille. En 1857, M. F. Faussemagne prit la succession de son père, et arriva rapidement à placer sa maison au premier rang des maisons lyonnaises. Il a créé un nouveau type de graisse lubréfiante « la valvoline supérieure » qui rend d'énormes services aux usines pour la lubréfaction des cylindres de moteurs à grande vitesse et des nombreux organes mécaniques qui exigent un graissage parfait. La maison a obtenu une médaille d'or à l'Exposition de Saint-Etienne et a été placée hors concours à l'Exposition universelle de Lyon, de 1894, Exposition où la valvoline a été employée à graisser les principales machines. Le jury de l'Exposition universelle de Paris, 1900, lui a décerné deux médailles d'honneur.

La maison *Fenaille et Despeaux* (11, rue du Conservatoire, Paris) exposait du pétrole et des dérivés du pétrole, du benzo moteur et des vaselines pharmaceutiques et industrielles. Cette maison a été fondée par M. Charles-Marie Despeaux. Jusqu'en 1861, cette maison s'occupait, dans ses usines d'Aubervilliers près Paris et de Bordeaux, de la fabrication des huiles de résine. A cette époque, la France reçut les premières huiles de pétrole brut d'Amérique. En 1874, la maison Fenaille et Despeaux fut obligée d'installer dans le port de New-York (Bayonne) de vastes entrepôts pour l'emmagasinement du pétrole et le chargement de ses navires et de doubler le matériel de ses usines. Puis, en 1883, elle créa une troisième usine à Rouen. Cette usine reçoit annuellement, tant pour ses besoins que pour ceux de l'usine d'Aubervilliers, 550 000 hectolitres de pétrole. La Raffinerie de Bordeaux, reliée au port par une « Pipe line », travaille d'autre part environ 250 000 hectolitres de pétrole par an. Les principales marques de la maison Fenaille et Despeaux sont : l'huile de luxe « marque saxoléine », l'essence pour automobiles « marque benzo-moteur » et la vaseline de pétrole « marque Pétréoline ». Elle a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment deux médailles d'argent (Paris, 1867, et Paris, 1889) ; une médaille d'or (Paris, 1878) et un grand prix (Paris, 1900). Elle a été hors concours aux Expositions de Bordeaux, de 1882 et de 1895, et hors concours et membre du jury à l'Exposition de Rouen, 1896.

La maison *Henry Hamelle*, 21, quai de Valmy, exposait des graisses consistantes, des graisses mueilines, des graisses pour voitures, des huiles minérales et des huiles composées. Elle était hors concours.

La maison *A. Lhéritier et Cie* (La Plaine Saint-Denis, Seine) exposait des corps gras industriels. Elle était hors concours.

La maison *Oppenheimer frères* (21, rue de Cléry, Paris) exposait des huiles, des graisses et des suifs.

La maison *Orange et Cie* (28, rue de Flandre, Paris) exposait des huiles diverses, des vaselines et des suifs. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'argent de 1878.

La maison *Pluche et Cie* (Paris, 48, rue de la Victoire) exposait des pétroles raffinés, des essences de pétrole, des dérivés de pétrole et des pétroles lourds à graisser. Cette maison a été fondée en 1881. Elle s'est fait une spécialité de la fabrication du pétrole blanc extra pour l'éclairage « marque auréole ». Elle a reçu une médaille d'argent à l'Exposition universelle de 1889 et M. Louis Durand, membre de la maison, une médaille d'or à celle de 1900. Les usines de la maison Pluche sont situées à Balaruc, près Cette.

La Société anonyme des huiles minérales de Colombes (60, rue Saint-Lazare, Paris, exposait des pétroles et des essences, des essences spéciales pour moteurs, du chrysène pur $C^{18}H^{12}$ et de la chrysènequinone.

La Société anonyme de la Raffinerie de Pétrole de Dunkerque (74, rue Saint-Lazare, Paris) exposait du pétrole et des dérivés du pétrole. Cette maison a été fondée en 1860. Elle s'occupe de la production des pétroles de luxe « marque Etendard » des pétroles ordinaires et des essences diverses. Sa production annuelle est de 50 000 barils. Son personnel s'élève à 60 ouvriers. Elle possède en outre un vaste entrepôt pour la réception des pétroles bruts nécessaires aux diverses raffineries du Nord auxquelles elle livre annuellement par wagons-citernes ou par bateaux-citerne 300 000 barils de pétrole brut.

Elle a obtenu une médaille d'argent.

VI. — Industrie des résines, des produits de distillation des bois et de leurs dérivés

La Société anonyme La Térébenthine Française (46, rue de la Victoire, Paris) (société au capital de 2 000 000 de francs) exposait de l'essence de térébenthine, des brais, des colophanes et des produits résineux. Peu d'industries sont aussi mal connues du grand public que celle des produits résineux qui existe cependant depuis fort longtemps en France. Elle est localisée dans la région forestière du sud-ouest qui couvre la presque totalité du département des Landes et une partie de ceux de la Gironde et du Lot-et Garonne. Ce sont les produits obtenus par la distillation de la sève du pin maritime qui sont connus sous la désignation générale de produits résineux. L'essence de térébenthine est le produit principal de la distillation qui donne également naissance à des produits secs appelés brais ou colophanes, suivant leur couleur plus ou moins claire et à des produits accessoires (goudron, brai gras, pâte de térébenthine, galipots, etc.). La distillation de la sève du pin maritime est une industrie très divisée, puisqu'on ne compte pas moins de 180 usines ou ateliers dans lesquels se fait cette opération. La Société La Térébenthine Française s'est constituée en 1894, pour substituer aux ateliers trop anciens ou trop mal outillés un groupe industriel important, utilisant les perfectionnements les plus récents, et elle a immédiatement installé huit usines à vapeur réparties sur différents points de la région forestière. Le travail automatique des appareils et l'emploi exclusif de la vapeur, comme moyen de chauffage à température constante pour la distillation, assurent une supériorité incontestable et universellement appréciée à l'essence de térébenthine qui sort de ces usines. La beauté de ce produit, d'une pureté remarquable, lui a fait décerner une médaille d'argent à l'Exposition universelle de 1900. Lorsque la distillation de la sève de pin est terminée et que la totalité de l'essence de térébenthine en a été extraite, il reste dans l'alambic une matière résineuse, liquide à chaud, qu'on filtre avec soin et qu'on coule ensuite dans des fûts légers en bois de pin où elle se solidifie par refroidissement et se trouve ainsi prête pour l'expédition. Cette matière est vendue sous le nom de brai sec ou de colophane, suivant qu'elle est de teinte foncée ou claire. La sève récoltée au printemps, au commencement de la campagne, donne des colophanes claires, tandis que la récolte d'automne ne donne que des brais. Les colophanes claires de belle qualité sont souvent soumises à la décoloration, par exposition prolongée au soleil dans des plateaux métalliques (d'où lui vient le nom de colophane au plateau). Ces produits brais ou colophanes s'emploient dans diverses industries parmi lesquelles on peut citer la fabrication des vernis, la savonnerie et enfin la papeterie qui en consomme des quantités de jour en jour plus importantes pour le collage des papiers dit collage à la résine. Cette opération du collage a pour but, comme l'on sait, de rendre le papier suffisamment hydrofuge pour que l'on puisse écrire dessus sans que l'encre déposée à sa surface puisse pénétrer entre les fibres du papier et s'étendre en déformant les caractères tracés. Il faut donc que les interstices existant entre les fibres des papiers soient garnis d'une matière hydrofuge et c'est cette

opération qui constitue le collage. La résine (brai ou colophane) est depuis longtemps employée à cet usage et elle subit à cet effet une importante transformation dont le but est de la mettre dans un état de division moléculaire extrêmement parfait avant de la mélanger à la pâte à papier. Pour cela, la résine doit être d'abord saponifiée, c'est-à-dire traitée à chaud par la soude pour former un véritable savon dont une des principales qualités est d'être parfaitement soluble dans l'eau chaude et de donner par dissolution un lait résineux d'une blancheur éclatante. On mélange ce lait dans la pâte à papier après y avoir ajouté la quantité nécessaire de sulfate d'alumine pour précipiter la résine à l'état de division la plus convenable pour son introduction facile dans tous les pores du papier. La production de ce savon résineux pour collage du papier est une des opérations les plus délicates qu'ont à mener à bien les fabricants de papier. Elle n'est pas sans difficultés ni sans déboires pour les fabricants qui n'ont pas dans leur personnel un homme parfaitement au courant de la manière d'opérer et même avec ce concours elle nécessite, en frais d'installation, de manutention et de combustibles, des dépenses importantes comparées au prix d'achat de la matière résineuse. La Société de La Térébenthine Française a pensé qu'il était intéressant de transformer, au sortir de l'alambic, la colophane encore chaude et liquide en savon résineux de première qualité, répondant bien à toutes les exigences d'un collage parfait, d'un emploi facile et sûr et permettant de réaliser par son emploi suivi une économie importante sur la dépense que la préparation de la colle impose aux fabricants de papier. Ce savon résineux qu'elle exposait dans la classe 88 (Fabrication du papier), où il a été récompensé, répond d'une manière complète au but qu'elle s'est proposé d'atteindre, et son mode de fabrication entièrement automatique dans des appareils à vapeur lui assure une fixité absolue de composition. Sa dissolution, immédiate et facile dans l'eau chaude, donne un lait d'une blancheur éclatante qui, mélangé à la pâte à papier dans des proportions convenables et après addition du sulfate d'alumine nécessaire à la précipitation de la résine, permet d'obtenir un collage parfait dans les conditions les plus économiques et sans être astreint à toutes les opérations délicates et coûteuses qui sont le cortège nécessaire de la préparation du savon résineux dans les usines. Ce nouveau produit est accueilli avec faveur par beaucoup de fabricants de papier et il doit être adopté sans hésitation par tous les industriels soucieux d'obtenir avec sécurité un collage parfait et de simplifier les opérations toujours multiples et suffisamment compliquées de leur fabrication.

La maison *Henri Hamelle* (21, quai de Valmy, Paris) exposait de la gutta-percha. Elle était hors concours.

La maison *Emile Dubosc* (17, passage Duranton, Paris) exposait de l'acide pyroligneux, de l'acide acétique et des acétates [1].

La maison *Kestner et Cie*, à Bellevue, commune de Chaux (Haut-Rhin), exposait des produits de distillation du bois et du musc obtenu par le procédé Baur. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Lambiotte frères* (54, rue des Francs-Bourgeois, Paris) exposait des produits pyroligneux, du charbon de bois, des pyrolignites de chaux, de fer et de soude, des acétates de soude et de cuivre, du pyroligneux brut, de l'acide acétique, de l'acétone, du chloroforme, des méthylènes, du goudron, de la créosote, du gaiacol, du carbonate et du phosphate de créosote, du carbonate et du phosphate de gaiacol, du tannophosphate de créosote, du crésoforme et du gaiaforme, etc. Cette maison possède des usines à Prémery (Nièvre), à Demeurs (Nièvre) et à Marbehan (Belgique). Elle a obtenu un grand prix pour son exposition.

La Société de carbonisation et de produits chimiques de Voutré (Mayenne) exposait de l'acide acétique, du méthylène, des goudrons, de l'acétate de chaux, de l'acétate de soude, de l'acétate de cuivre, du vert de Schweinfurt et de l'acétone iodoforme. Cette société a son siège social à Paris, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, et est dirigée par M. H. Suilliot. Elle était hors concours et membre du jury de la classe 87.

La Société industrielle d'Aiguillon (Lot-et-Garonne) exposait des produits pyroligneux, du goudron de pin maritime et du charbon spécial pour carbure de calcium.

La Société Pagès, Camus et Cie (8, rue Barbette, Paris) exposait des acétates de chaux, de cuivre, de plomb et de soude, du sulfate de cuivre, du sulfate mixte, des acides acétiques, des méthylènes, du goudron de bois, du nitrate de plomb, des litharges, de l'acétone, du charbon de bois, de la créosote, du gaiacol et de l'ammoniaque. Cette maison a été fondée en 1823 en vue d'opérations commerciales. En 1850, elle construisit, à Paris, une usine pour la carbonisation du bois en vase clos. En 1870, elle transféra son usine à Ivry-sur-Seine en l'agrandissant considérablement. En 1897, elle porta à Fresnoy (Aisne) une usine pour l'exploitation et l'enrichissement des phosphates de la région. En 1898, elle en fonda une autre dans le même but à Etaves (Aisne) et enfin, en juin 1900, elle en fonda une troisième à Breteuil (Oise) et créa la « Compagnie industrielle et commerciale des Phosphates ». *(A suivre)*.

(1) Voir la notice (Produits chimiques purs et préparations pharmaceutiques).

SUR LE CHAUFFAGE DES HUILES VÉGÉTALES ET LES RÉACTIONS APTES A LES FAIRE RECONNAITRE DANS LEURS MÉLANGES AVEC D'AUTRES HUILES

Par **MM. M. Tortelli** et **R. Ruggeri.**

(*Annali del Laboratorio chimico centrale* : Vol. IV, 1900.)

Dernièrement, D. Holde et R. Pelgry (1) ont trouvé que les huiles de coton, après avoir été chauffées pendant 10 minutes à 250°C. ne donnaient plus la réaction colorée de Halphen, ni les réactions réductrices de Bechi et de Milliau. Comme Soltsien (2) opposait que les huiles de coton chauffées ne perdaient pas la faculté de donner la réaction de Halphen, les auteurs cités plus haut répétèrent leurs expériences sur trois huiles de coton d'âge différent, qui donnaient très nettement les réactions de Halphen, de Bechi et Milliau, et ils durent conclure à nouveau que, chaque fois que l'huile de coton a été chauffée seulement pendant 10 minutes entre 200 et 210° C., elle conserve la faculté de donner la réaction de Halphen, bien que très faiblement; si le chauffage est porté pendant 10 minutes à 250° C., les huiles ne donnent plus cette réaction (3).

Soltsien (4) ayant répété ces expériences, dut conclure comme Holde et Pelagry ; mais il ajoutait que ce chauffage des huiles de coton jusqu'à 250° C., c'est-à-dire jusqu'à dégagement de fumée, en altère tellement l'odeur et le goût qu'il ne paraît pas possible de les employer pour sophistiquer des graisses alimentaires. Il nous a semblé, au contraire après un simple essai, que cette question du chauffage des huiles de coton a encore plus d'importance que ne lui en a attribué Soltsien.

En tout cas nous relevons le commentaire suivant, fait par la rédaction de la *Chemische Revue* à la première note de Holde et Pelagry : « L'auteur sait qu'en Amérique on se sert souvent d'huile de coton, préalablement chauffée, pour la préparation des saindoux artificiels » ; et, d'autre part, « comme l'observe aussi Holde », ces huiles de coton chauffées pourraient trouver un large emploi, sinon dans les graisses alimentaires, tout au moins dans l'adultération des huiles d'olive servant à des usages industriels où l'altération du goût n'est pas un obstacle. Enfin, et après divers essais, comme l'altération du goût et de l'odeur n'était pas aussi forte que nous l'attendions, nous avons été persuadés que la question soulevée par Holde et Pelagry méritait d'être étudiée plus complètement.

Pour cela, nous avons pensé à vérifier les expériences de Holde, pour voir si notre réaction de l'huile de coton (5) ne réussirait pas après chauffage de l'huile. Nous avons voulu aussi rechercher jusqu'à quel point la sophistication de l'huile d'olive avec ces huiles de coton chauffées pouvait s'effectuer avec sûreté, c'est-à-dire sans pouvoir être découverte, et tâcher d'établir l'effet produit sur les huiles comestibles par un chauffage poussé assez loin.

Voici maintenant les résultats de nos recherches.

Le chauffage de l'huile de coton a été obtenu en immergeant le ballon qui la contenait dans un bain de paraffine liquide, chauffé directement ; un thermomètre trempant dans le bain, un autre dans l'huile, permettaient de régler le chauffage de manière à porter l'huile assez vite à la température voulue et à l'y maintenir le temps nécessaire.

De cette manière nous avons chauffé cinq échantillons d'huiles de coton à 200 et 250° C. : Ces échantillons sont les suivants : 1° Huile *Winter* de 1897 ; 2° Huile de Commerce de 1898 ; 3° Huile *Sommer* de 1897 ; 4° Huile *Winter Union* de 1898 ; 5° Huile *Winter Yellow* de 1899.

Voici les résultats obtenus à l'examen de ces huiles chauffées.

Du tableau de la page suivante nous pouvons donc conclure : que le chauffage pendant 10 minutes à 200° C. de l'huile de coton atténue fortement la réaction chromatique de Halphen, sans cependant la faire disparaître. Le chauffage pendant 10 minutes à 250° C. exerce dans tous les cas une influence beaucoup plus forte. Dans un cas seulement, sur les cinq étudiés, la réaction apparaissait encore bien nette : dans deux autres cas, bien que devenue très faible, on pouvait encore la constater avec certitude ; et dans les deux derniers cas elle se réduisait à une simple trace à peine appréciable.

(1) *Chemische Revue Fett-Harz Industrie*, 1899, 4, 67.
(2) *Zeits. Offentl. chem.*, 1899, 106.
(3) *Chemische Revue Fett Harz-Industrie*, 1899, 5, 94.
(4) *Zeits. Offentl. chem.*, 1899, 135.
(5) *Moniteur scientifique*, 1898, V, p. 335, et X, p. 725.

Réaction de Halphen sur les huiles de coton chauffées

Qualité de l'huile	Mode de chauffage	Observations
I. *Huile Winter*, 1897.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive et bien évidente.
	2. » » 10' à 250°.	Il y a tendance à réaction, sans qu'elle soit bien prononcée.
II. *Huile de commerce*, 1898.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive et assez développée.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction moindre, mais toujours évidente.
III. *Huile Sommer*, 1897.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive et bien évidente.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction légère, quasi simple trace de réaction.
	3. » » 20' à 250°.	Réaction négative, mais la couleur, de jaune, est devenue orange-clair.
IV. *Huile Winter-Union* 1898.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive, bien nette.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction légère, mais encore visible.
	3. » » 20' à 250°.	Pas de réaction.
V. *Huile Winter Yellow* 1899.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction faible, mais évidente.
	3. » » 20' à 250°.	Réaction négative, mais la couleur jaune s'est foncée et devient presque orangée.

Le chauffage à 250° C. pendant 20 minutes fait donc disparaître dans tous les cas cette réaction chromatique ; et, seulement dans le cas le plus favorable, on pouvait en trouver encore une trace, mais qui ne serait jamais suffisante pour permettre un jugement positif.

Réaction de de Bechi et de Milliau sur les huiles de coton chauffées

Qualité de l'huile	Mode de chauffage	Réaction de Bechi	Réaction de Milliau
I. *Winter*, 1897.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive.	Réaction positive.
	2. » » 10' à 250°.	Légère tendance à réaction.	Réaction encore visible.
II. *Huile de commerce*, 1898.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive et bien prononcée.	Réaction positive et bien prononcée.
	2. » » 10' à 250°.		
III. *Sommer*, 1897.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive.	Réaction positive.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction bien légère, quasi simple trace de réaction.	Réaction très légère, incertaine.
IV. *Winter Union*, 1898.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive et forte.	Réaction positive et bien prononcée.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction bien légère, douteuse.	Réaction bien légère.
	3. » » 20' à 250°.	Réaction négative.	Réaction négative.
V. *Winter Yellow*, 1899.	1. Chauffée pendant 10' à 200°.	Réaction positive et forte.	Réaction positive et bien prononcée.
	2. » » 10' à 250°.	Réaction bien légère, douteuse.	Réaction douteuse.
	3. » » 20' à 250°.	Pas de réaction.	Pas de réaction.

Pour les réactions de Bechi et de Milliau, on trouve que le chauffage des huiles de coton pendant 10 minutes à 200° C. atténue sensiblement le pouvoir réducteur de ces huiles sur le nitrate d'argent ; mais que cependant, exception faite pour un des cinq échantillons essayés, elle reste assez forte pour donner d'une façon bien nette les réactions de Bechi et de Milliau.

Le chauffage pendant 10 minutes à 250° C. est assez décisif ; de sorte que nous pouvons dire, que ces deux réactions ne peuvent donc presque jamais servir à reconnaître une huile de coton qui a été préalablement chauffée de telle manière.

A plus forte raison nous pouvons en dire autant pour les huiles de coton chauffées pendant 20 minutes à 250° C.

Le tableau de la page suivante montre au contraire que notre méthode conserve toute sa valeur et son évidence propre, bien que pour les huiles chauffees elle se développe plus lentement : dans tous les cas elle a cependant fini par devenir complète.

Cependant, que le chauffage détruit, et dans une certaine mesure, la substance particulière à l'huile de coton, capable de réduire le nitrate d'argent et de colorer en rouge le réactif de Halphen, il paraît ressortir évident du fait, que les réactions de Bechi, Milliau et Halphen disparaissent peu à peu jusqu'à totalité sous son influence, et que notre réaction se ralentit d'une façon notable.

Réaction Tortelli-Ruggeri sur les huiles de coton chauffées

Qualité de l'huile	Mode de chauffage	Bain à la température de 70-80° C				On laisse le bain refroidir spontanément
		1 minute	2 minutes	5 minutes	10 minutes	
I. Winter, 1897	10' à 200°	Réaction évidente, liquide jaune-roussâtre et trouble.	Liquide rouge-brun, assez trouble.	Liquide rouge-noirâtre, encore plus trouble ; des parcelles noires d'argent commencent à se déposer au fond de l'éprouvette.	Le liquide va se décolorant ; dépôt noir abondant au fond de l'éprouvette.	Après 20 minutes le liquide est devenu limpide, et le dépôt d'argent réduit, noir, est complet.
	10' à 250°	Réaction évidente, liquide jaune-roussâtre et trouble.	Liquide rouge-brun et trouble.	Liquide rouge-noirâtre ; très soluble ; les parcelles noires d'argent réduit, commencent à se déposer au fond de l'éprouvette.	Liquide toujours brun-foncé et très trouble ; dépôt noir abondant au fond de l'éprouvette.	
II. Huile de commerce, 1899	10' à 200° 10' à 250°	Se comportent à peu près comme l'huile précédente, donnant cependant la réaction encore plus forte et promptement dans les deux cas de chauffage.				
II. Sommer, 1897	10' à 200°	Réaction évidente, liquide jaune-roussâtre trouble.	Liquide rouge-brun, très foncé et assez trouble.	Liquide rouge-noirâtre, très trouble avec transparence bleue.	Liquide très foncée et très trouble ; avec dépôt d'argent réduit au fond de l'éprouvette.	Après 30 minutes la réduction est complète.
	10' à 250°	Réaction évidente, liquide jaune roussâtre, trouble.	Liquide rouge-brun, très foncé et assez trouble.	Liquide rouge-brun-noirâtre, très trouble.	Liquide rouge foncé noirâtre, dont le trouble est encore augmenté.	Après 3 heures la réduction est complète.
	20' à 250°	Trace de réaction, liquide couleur jaune-orange.	Signe plus net de réaction, liquide jaune-orange et trouble.	Réaction évidente, liquide jaune roussâtre et trouble.	Liquide rouge-brun, et trouble.	Après 7 heures la réduction est totale.
IV. Winter-Union, 1898	10' à 250°	Réaction évidente, liquide rouge-brun et trouble.	Liquide brun, très foncé, et très trouble.	Liquide brun, trouble bleu ciel, l'argent commence à se déposer.	Réduction encore plus forte ; dépôt noir abondant.	Après 20 minutes la réduction est complète.
	10' à 250°	Réaction évidente, liquide à peu près comme le précédent.	Liquide rouge brun, assez trouble.	Liquide rouge-brun, très trouble ; l'argent commence à se déposer.	Liquide rouge-brun, très foncé et très trouble.	Après 30 minutes la réduction est complète.
	20' à 250°	Commencement de réaction, liquide jaune obscur.	Signe de réaction, liquide d'un jaune plus foncé.	Liquide jaune-orange et trouble.	Réaction évidente ; liquide rouge-brun et trouble.	Après 8 heures la réduction est complète.
V. Winter-Yellow, 1899	10' à 200°	Réaction évidente, liquide rouge-brun, très trouble.	Liquide rouge brun très foncé et très trouble.	Liquide brun-noirâtre, très trouble.	Liquide brun-noirâtre ; le dépôt d'argent au fond de l'éprouvette est commencé.	Après 30 minutes la réduction est complète ; le liquide est limpide et légèrement verdâtre.
	10' à 250°	Réaction évidente, liquide rouge-brunâtre assez trouble.	Liquide rouge-brun, très trouble, mais moins que le précédent.	Liquide rouge-brun très foncé, très trouble	Liquide rouge-noirâtre, encore plus trouble.	Après 3 heures la réduction est complète.
	20' à 350°	Réac. légère, liquide jaune-orangé, un peu trouble.	Réaction évidente ; liquide jaune orangé trouble.	Liquide jaune orange encore plus trouble.	Liquide rouge-brunâtre, assez trouble.	Après 6 heures la réduction est complète.

Aussi nous a-t-il paru bien utile d'étudier jusqu'à quel point se produit la destruction de cette substance réductrice ; ou, en d'autres termes, s'il est possible, et dans quelle mesure, de préparer avec des huiles de coton chauffées, des mélanges avec de l'huile d'olive, sans que l'on puisse déterminer, soit par les constantes chimiques et physiques, soit par des réactions qualitatives, s'il y a eu adjonction d'huile de coton.

Dans ce but nous avons étudié deux séries de mélanges, préparés avec les deux dernières des cinq huiles de coton examinées précédemment et de l'huile d'olive de provenance sûre.

Et voici les résultats de ces recherches.

MÉLANGES D'HUILE D'OLIVE AVEC DE L'HUILE DE COTON CHAUFFÉE

Numéro	Qualité de l'huile et mode de chauffage	Réaction de Bechi	Réaction de Milliau	Réaction de Halphen
1	*Winter-Union* chauffée pendant 10' à 200° = 10 % Huile d'olive = 90 %	Négative	Douteuse	Positive bien que légère (rose tendre) : la réaction devient plus évidente si on ajoute à nouveau les réactifs et si on remet le tube pendant un autre quart d'heure dans le bain bouillant.
2	*Winter-Union* chauffée pendant 10' à 250° = 10 % Huile d'olive = 90 %	Négative	Négative	Pas de réaction, même si on rajoute les réactifs et si on répète le chauffage.
3	*Winter-Union* chauffée pendant 20' à 250° = 10 % Huile d'olive = 90 %	Négative	Négative	Négative.
4	*Winter-Union* chauffée pendant 10' à 250° = 20 % Huile d'olive = 80 %	Douteuse	Douteuse	Négative : le liquide est seulement devenu un peu jaune orangé. Si on répète l'adjonction des réactifs et le chauffage, le liquide devient orangé avec une pointe de rose : réaction incertaine ou très légère.
5	*Winter-Union* chauffée pendant 20' à 250° = 30 % Huile d'olive = 70 %	Négative	Négative	Négative.
6	*Winter-Yellow* chauffée pendant 10' à 200° = 10 % Huile d'olive = 90 %	Négative	Douteuse	Léger signe de réaction : en répétant l'addition des réactifs et le chauffage la réaction devient un peu plus sensible (orange avec pointe de rose).
7	*Winter-Yellow* chauffée pendant 10' à 250° = 10 % Huile d'olive = 90 %	Négative	Négative	Négative même en répétant le traitement ci-dessus.
8	*Winter-Yellow* chauffée pendant 20' à 250° = 10 % Huile d'olive = 90 %	Négative	Négative	Négative.
9	*Winter-Yellow* chauffée pendant 20' à 250° = 20 % Huile d'olive = 80 %	Négative	Négative	Négative.
10	*Winter-Yellow* chauffée pendant 20' à 250° 20 % Huile d'olive = 80 %	Négative	Négative	Négative.
11	*Winter-Yellow* chauffée pendant 20' à 250° = 30 % Huile d'olive = 70 %	Négative	Négative	Négative : en répétant l'adjonction des réactifs et le chauffage, le liquide tire un peu sur l'orange.

De ce tableau, il résulte que la réaction de Bechi ne donne aucun indice de coloration dans un mélange où il entre 10 % d'huile de coton chauffée pendant 10 minutes à 250° ; que la réaction de Milliau ne relève cette adultération que d'une façon incertaine ; que ni l'une, ni l'autre ne révèle en aucune manière le 10 ou le 20 % d'huile de coton chauffée pendant 10 minutes à 250°, pas plus que le 30 et plus % d'huile de coton chauffée à 250° pendant 20 minutes et mélangée avec de l'huile d'olive.

Quant à la réaction de Halphen, on reconnaît qu'elle est apte à découvrir si l'huile d'olive a été additionnée de 10 % d'huile de coton chauffée pendant 10 minutes à 200° ; mais on peut d'autre part sophistiquer une huile avec 10 et même avec 20 % d'huile de coton chauffée à 250° pendant 10 minutes, sans que cette réaction chromatique ne le découvre le moins du monde.

Voyons maintenant (pages 370 et 371) comment se comporte notre réaction vis-à-vis de ces mêmes mélanges d'huile d'olive et d'huile de coton chauffée.

De ces deux tableaux on peut conclure, que notre réaction relève d'une façon très nette, et dans tous les cas, s'il y a eu adjonction dans une huile d'olive d'huile de coton chauffée ; chauffée, disons-nous, dans les limites de temps et de température dont il a été précédemment question.

Ensuite nous avons voulu rechercher comment l'influence du chauffage à 200 et 250° C. se révèle dans les constantes des huiles de coton ; et rechercher aussi si, par exemple, les constantes d'iode apparaissent toujours pour les huiles de coton et d'olive si différentes l'une de l'autre, de manière à ce qu'elles puissent servir à découvrir la fraude comme avec les huiles non chauffées. Pour cela nous avons déterminé pour les huiles de coton chauffées et pour leurs mélanges avec l'huile d'olive, les indices d'iode, la densité, l'indice de réfraction, le degré thermique, comme aussi le point de fusion et de solidification des acides gras qu'on retire des dites huiles et mélanges.

Indices d'iode. — Nous avons déterminé le pouvoir absorbant des huiles de coton chauffées et de leurs mélanges vis-à-vis de l'iode, comme aussi le même pouvoir absorbant des acides gras liquides, des uns et des autres, c'est-à-dire leurs *indices d'iode absolus,* avec la méthode qui a été décrite dans un mémoire précédent (1).

Voici les résultats obtenus :

INDICE D'IODE DES HUILES DE COTON CHAUFFÉES

Qualité de l'huile	Mode de chauffement	Indice d'iode relative	Indice d'iode absolu
Huile Winter, 1897	Telle quelle	108,6	147,1
	Chauffée pendant 10' à 200°	104,9	140,2
	Chauffée pendant 10' à 250°	103,8	138,3
Huile de commerce, 1897	Telle quelle	108,8	147,9
	Chauffée pendant 10' à 200°	106,5	142,6
	Chauffée pendant 10' à 250°	105,5	140,9
Huile Sommer, 1897	Telle quelle	108,4	147,3
	Chauffée pendant 10' à 200°	107,1	141,5
	Chauffée pendant 10' à 250°	106,3	140,6
	Chauffée pendant 20' à 250°	105,4	139,9
Huile Winter-Union, 1898	Telle quelle	109,9	147,7
	Chauffée pendant 10' à 200°	108,5	143,2
	Chauffée pendant 10' à 250°	107,5	141,5
	Chauffée pendant 20' à 250°	106,9	140,7
Huile Winter-Yellow, 1899	Telle quelle	109,4	148,2
	Chauffée pendant 10' à 200°	108,3	142,7
	Chauffée pendant 10' à 250°	107,5	141,7
	Chauffée pendani 20' à 250°	106,9	140,2

De ce tableau on conclut que l'action du chauffage sur l'huile de coton se répercute de fait et d'une façon manifeste sur le pouvoir absorbant de l'huile par rapport à l'iode. On voit aussi que cet effet n'est pas proportionnel à la durée du chauffage ou à la hauteur de la température ; mais que c'est toujours le premier chauffage (10 minutes à 200°) qui a la plus forte influence ; les chauffages successifs pendant 10 et 20 minutes à 250° continuent, il est vrai, l'influence dans le même sens que le premier, mais avec un effet beaucoup moins prononcé.

On note en outre que le chauffage produit dans l'huile un abaissement du pouvoir absorbant par l'iode, qui n'est pas proportionnel à celui que l'on vérifie dans les acides gras liquides, respectifs : c'est-à-dire que leur différence n'est pas corrélative avec celle qui existe toujours entre les indices d'iode absolu et relatif dans les huiles de coton non chauffées. En proportion on constate une décroissance bien moindre sur l'indice d'iode relatif que sur l'indice d'iode absolu : ce qui paraît signifier, d'après nous, qu'il faut considérer l'effet du chauffage, plutôt que comme un effet oxydant qui s'opère sur les acides gras non saturés (acides liquides), comme un effet destructif, s'opérant sur la substance spéciale de l'huile de coton, et capable non seulement de réduire le nitrate d'argent, mais encore d'absorber l'iode dans une certaine mesure ; et, tout au

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, janvier.

Réaction Tortelli-Ruggeri sur les mélanges d'huile

Numéro	Qualité de l'huile et mode de chauffement	Température du bain de 70-80° C : après 1 minute	2 minutes
1 . . .	*Winter-Union*, chauffée pendant 10' à 200° = 10 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 90 » . .	Pas de changement visible.	Léger signe de réaction ; le liquide est devenu jaune-foncé, un peu brunâtre.
2	*Winter-Union*, chauffée pendant 10' à 250° = 10 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 90 » . .	Pas de changement visible.	Très léger signe de réaction.
3	*Winter-Union*, chauffée pendant 20' à 250° = 10 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 90 » . .	Pas de changement visible.	Rien semble encore changé.
4	*Winter-Union*, chauffée pendant 10' à 250° = 20 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 80 » . .	Léger commencement de réaction ; le liquide est devenu plus foncé.	Commencement plus net : liquide jaune-foncé et légèrement trouble.
5	*Winter-Union*, chauffée pendant 20' à 250° = 30 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 70 » . .	Pas de changement visible.	Rien semble encore changé.
6	*Winter-Yellow*, chauffée pendant 10' à 200° = 10 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 90 » . .	Réaction visible ; liquide jaune-orangé légèrement brunâtre.	Réaction évidente ; liquide jaune-brunâtre, légèrement trouble.
7	*Winter-Yellow*, chauffée pendant 10' à 250° = 10 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 90 » . .	Léger signe de réaction liquide jaune-orangée.	Réaction visible ; liquide jaune plus encore brunâtre.
8	*Winter-Yellow*, chauffée pendant 20' à 250° = 10 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 90 » . .	Pas de changement.	Liquide légèrement plus foncé.
9	*Winter-Yellow*, chauffée pendant 10' à 250° = 20 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 80 » . .	Léger commencement de réaction ; liquide jaune un peu plus foncé.	Réaction visible ; liquide jaune-rougeâtre.
10	*Winter-Yellow*, chauffée pendant 20' à 250° = 20 0/0 . . Huile d'olive . . . . = 80 » . .	Léger signe de réaction ; liquide jaune un peu foncé.	Signe plus net de réaction ; liquide encore plus foncé.

a) Dans ce cas aussi la réduction s'est complétée dans les 24 heures ; c'est-à-dire que le liquide après ce temps appa-

D'OLIVE AVEC L'HUILE WINTER-UNION CHAUFFÉE

Température du bain de 70-80° C : après		Le bain est laissé naturellement se refroidir : après		
3 minutes	10 minutes	20 minutes	2 heures	15 heures
Réaction évidente ; liquide jaune rougeâtre foncé et trouble.	Liquide rouge-brun et bien trouble.	Liquide d'un rouge plus foncé et encore plus trouble.	Liquide rouge-brun ; très trouble, avec transparence bleue et léger dépôt au fond de l'éprouvette.	La réaction est complète ; liquide très limpide jaune-rougeâtre, et tout l'argent est déposé, noir, au fond de l'éprouvette.
Réaction visible ; liquide jaune-rougeâtre avec léger trouble.	Réaction évidente ; liquide rougeâtre et trouble.	Liquide encore plus rouge et plus trouble.	Liquide rouge-foncé et très trouble ; est commencé le dépôt d'argent noir au fond de l'éprouvette.	Réaction complète ; liquide limpide rougeâtre, et tout l'argent en dépôt au fond du tube d'essai.
Très léger signe de réaction ; liquide un peu trouble.	Le liquide est devenu plus foncé et aussi un peu trouble.	Liquide encore jaune plus foncé et un peu plus trouble.	Réaction évidente ; liquide jaune rougeâtre, très trouble.	Réaction presque complète ; liquide limpide jaune-foncé, et l'argent est déposé au fond du tube.
Réaction évidente ; liquide un peu plus foncé de couleur, et légèrement trouble.	Liquide rouge-brun et encore plus trouble.	Liquide rouge-foncé et très trouble.	Liquide brun, assez foncé, trouble, avec transparence blanc, et léger dépôt noir au fond du tube.	Réaction complète ; liquide rougeâtre, mais limpide ; tout l'argent réduit est déposé au fond du tube.
Léger signe de réaction ; liquide de couleur plus foncée et légèrement trouble.	Réaction évidente ; liquide jaune-brun et trouble.	Liquide brun-foncé, assez trouble.	Liquide de couleur brune ; assez trouble, avec beaucoup de précipité noir d'argent réduit au fond du tube.	Réaction presque complète ; dépôt très fort d'argent noir au fond de l'éprouvette.
Liquide rouge brunâtre, assez trouble.	Liquide brun-foncé, très trouble, avec transparence violâtre.	Liquide brun très foncé et trouble ; commencent les particules d'argent réduit à se déposer au fond du tube.	Liquide limpide quasi incolore ; la réduction de l'argent à peu près complète.	Liquide limpide ; réduction complète.
Réaction évidente ; liquide rouge-brun et trouble.	Liquide brun-foncé et très trouble.	Liquide brun-foncé, très trouble avec transparence bleue ; il y a un peu de dépôt au fond du tube.	Liquide limpide jaune brunâtre ; dépôt presque complet de l'argent réduit.	Liquide limpide, réduction complète.
Liquide peu varié de couleur ; mais il y a trouble grisâtre.	Liquide jaune, plus foncé et plus trouble ; mais trouble toujours clair.	Liquide jaune plus foncé encore ; et trouble clair plus fort.	Réaction évidente ; liquide jaune-brun ; les parcelles réduites commencent à précipiter.	Liquide encore plus foncé ; le dépôt au fond est augmenté, bien qu'il ne soit pas bien important (*a*).
Réaction évidente ; liquide rouge-brun et trouble.	Liquide rouge-brun, avec fort trouble, brun-violacé.	Liquide brun très foncé, très trouble ; avec commencement de dépôt d'argent réduit au fond du tube.	Le liquide est redevenu jaune-brun ; beaucoup de parcelles sont encore en suspension, mais la plus grande partie de l'argent est déposé.	Réduction complète ou à peu près ; liquide quasi limpide et incolore.
Réaction visible ; liquide jaune-rougeâtre.	Réaction plus visible ; liquide jaune-rougeâtre foncé.	Réaction évidente ; liquide rouge-brunâtre et trouble ; quoique de trouble clair.	Liquide rouge-brun plus foncé et plus trouble ; les parcelles commencent à se déposer au fond.	Le liquide va s'éclaircissant ; presque toutes les parcelles, d'abord en suspension, sont venues se déposer au fond de l'éprouvette (*a*).

raissait limpide et quasi incolore, et que l'argent réduit était déposé au fond de l'éprouvette.

moins, il nous semble que si ces deux actions se produisent ensemble, la seconde a la prépondérance.

Que la substance particulière de l'huile de coton, que jusqu'à présent on a été enclin à croire un composé doué de fonction aldéhydique, absorbe de l'iode en quantité notable, nous est prouvé par le fait suivant : tandis qu'entre l'indice absolu et l'indice relatif de toutes les autres huiles végétales[1], nous n'avons vérifié qu'une différence allant de 15 à 22 unités (exception faite pour quelqu'une des huiles d'arachide qui monte à plus) ; cette différence, pour l'huile de coton est toujours dans les environs de 40 unités.

Et nous avons vu maintenant comment cette différence diminue notablement sous l'influence du chauffage.

Indices d'iode des mélanges d'huile d'olive avec l'huile de coton chauffée

Qualité de l'huile et mode de chauffement		Indice d'iode relative	Indice d'iode absolu
Huile d'olive 90 %	avec 10 % de Winter-Union chauffée pendant 10' à 200°.	84,3	99,5
	» 10 % » » 10' à 250°.	84,3	99,3
	» 10 % » » 20' à 250°.	84,2	99,1
» » 80 %	» 20 % » » 10' à 250°.	86,1	104,1
» » 70 %	» 30 % » » 20' à 250°.	88,9	108,2
» » 90 %	» 10 % de Winter-Yellow chauffée pendant 10' à 200°.	83,4	99,6
	» 10 % » » 10' à 250°.	83,6	99,5
	» 10 % » » 20' à 250°.	83,3	99,4
» » 80 %	» 20 % » » 10' à 250°.	86,5	103,8
	» 20 % » » 20' à 250°.	86,5	103,9
» » 70 %	» 30 % » » 20' à 250°.	88,9	108,8

Des chiffres ci-dessus il résulte qu'un mélange de 90 % d'huile d'olive et de 10 % d'huile de coton chauffée, soit à 200° C pendant 10 minutes, soit à 250° C. pendant 10 ou 20 minutes, présente des indices d'iode, absolu et relatif, qui sont, respectivement à peu près identiques. Ces indices sont tels, qu'ils ne peuvent servir en aucune manière à dévoiler la sophistication à laquelle l'huile d'olive a été soumise. Il résulte aussi, que les mélanges faits avec 20 % des susdites huiles de coton chauffées présentent des indices d'iode qui rentrent cependant dans les limites (soit même dans les plus hautes) qu'il est donné de vérifier pour les huiles d'olive. Il n'y a que si l'adjonction de l'huile de coton chauffée arrive à 30 % que les indices d'iode révèlent sûrement la fraude ; parce que, dans ce cas, les deux indices, absolu et relatif, sont plus élevés que ceux auxquels peuvent jamais arriver ceux d'huiles d'olive naturelles.

Nous avons encore fait d'autres expériences pour rechercher comment varient les autres constantes appliquées le plus souvent pour découvrir les adultérations, dans le but précisément de voir de quel appui elles pourraient être pour la recherche des falsifications des huiles d'olive faites avec des huiles de coton chauffées.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau de la page suivante.

D'après ce tableau on voit que le 10 et le 20 % d'huile de coton chauffée pendant 10 ou 20 minutes à 200 ou 250° C. ne peut pas plus être reconnu au moyen de l'indice d'iode dans les mélanges avec l'huile d'olive ; de même qu'il n'est relevé par la densité, ni par l'indice de réfraction ou par les points de solidification et de fusion des acides gras insolubles, ces constantes restant en tout cas dans les limites qu'elles gardent dans les huiles d'olive. L'indice de Mauméné apparaît cependant plus élevé, bien que de peu, dans tous ces mélanges, qu'il n'était jamais paru dans les huiles pures d'olive de provenance quelconque. Ce serait donc celle-ci la seule des constantes qui, au moins dans certains cas, pourrait donner un indice de l'adultération faite avec 20 % d'huile de coton chauffée.

Le 30 % de cette huile chauffée pendant 10 ou 20 minutes à 250° C. est cependant dévoilé par toutes les constantes sus-indiquées, c'est-à-dire par la densité, le degré thermique, l'indice de réfraction, le point de fusion et la preuve du titre des acides gras, qui se trouvent dans tous les cas un peu supérieures à celles que présentent les huiles d'olive pures.

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, janvier.

Chauffage d'autres huiles comestibles

Nous avons expérimenté l'action de la chaleur sur les huiles d'olive, de sésame, de colza et de maïs comme nous l'avions fait sur les huiles de coton.

Il est résulté, de ces essais, que le chauffage à 200 et 250°C. de ces huiles végétales, en ce qui concerne les caractères organoleptiques, se manifeste par des effets plus sensibles que dans l'huile de coton : la couleur se fait plus foncée, l'odeur et la saveur sont devenues plus prononcées et plus irritantes.

Quant aux réactions spécifiques de ces huiles chauffées, elles ne s'en trouvent pas sensiblement influencées. Ainsi l'huile de sésame, après un chauffage de 20 minutes à 250°, donne avec l'acide chlorhydrique et le furfurole la coloration rouge cramoisi d'une manière nette et vive comme l'huile d'origine.

Autres constantes des huiles de coton chauffées

Qualité de l'huile ou du mélange		Densité à 15° C	Degré thermique à °C (1)	Indice de réfraction (Zeiss) déviation observée à 35° C	Acides gras insolubles		
					Point de fusion °C	Preuve du titre °C	Poids moléculaire moyen (2)
Huile Winter-Yellow.	telle quelle	0,9240	67	56	35,8	32,2	281
	chauffée pendant 10′ à 200°	0,9230	67	56,5	35,9	32,4	294
	» » 10′ à 250°	0,9244	66	56,5	36,0	32,6	298
	» » 20′ à 250°	0,9243	65	57	36,2	32,5	307
Huile de coton de commerce.	telle quelle	0,9220	67,5	56	35,4	32,0	»
	chauffée pendant 10′ à 200°	0,9250	70	57	35,8	32,3	»
	» » 10′ à 250°	0,9255	68,5	57,5	35.8	32,3	»
Winter-Union.	telle quelle	0,9243	64,5	56	»	»	»
	chauffée pendant 10′ à 200°	0,9263	63	57,5	»	»	»
	» » 10′ à 250°	0,9264	64	57	»	»	»
Huile d'olive authentique		0,9169	37	50,5	23,7	21,3	»
1er mélange	Huile d'olive 90 % Winter-Yellow chauffée pendant 10′ à 250° 10 »	0,9172	39,5	51	24,8	22,0	»
2e mélange	Huile d'olive 90 % Winter-Yellow chauffée pendant 20′ à 250° 10 »	0,9171	40	51,5	24,9	22,2	»
3e mélange	Huile d'olive 80 % Winter-Yellow chauffée pendant 10′ à 200° 20 »	0,9185	41,5	51,5	26,1	23,1	»
4e mélange	Huile d'olive 70 % Winter-Yellow chauffée pendant 20′ à 250° 30 »	0,9188	42,5	53	27,5	24,4	»

Indice d'iode des autres huiles végétales chauffées

Qualité de l'huile	Indice d'iode	
	absolu	relatif
Huile d'olive :		
Telle quelle	98,2	83
Chauffée pendant 10′ à 200°	97,2	82,1
» » 10′ à 250°	96,3	81,6
» » 20′ à 250°	93,4	81,1

(1) Cette détermination s'effectuait au moyen d'un thermolaeomètre de Jean, avec lequel l'acide sulfurique donnait dans l'épreuve à blanc une élévation de température de 51°C.

(2) Cette détermination fut effectuée plusieurs jours après que les acides gras avaient été préparés : il peut donc y avoir aussi l'influence du temps et de la lumière ; cependant il ne paraît pas probable que cette seconde influence soit capable, par elle-même, d'un effet aussi notable. En tout cas nous donnons cette preuve comme essai préliminaire, à confirmer plus tard.

Qualité de l'huile	Indice d'iode	
	absolu	relatif
Huile de sésame :		
Telle quelle	133,6	113,7
Chauffée pendant 10' à 200°	134,2	112,8
» » 10' à 250°	134,4	112,5
» » 20' à 250°	132,2	111,8
Huile de colza :		
Telle quelle	121,8	96,8
Chauffée pendant 10' à 200°	119,1	95,6
» » 10' à 250°	116,8	95,1
» » 20' à 250°	116,4	94,6
Huile de maïs :		
Telle quelle	144,8	124,2
Chauffée pendant 10' à 200°	142,9	123,3
» » 10' à 250°	142,2	123,0
» » 20' à 250°	140,7	122,4

L'huile de colza a donné les réactions de Schneider et de Pales (bien qu'en vérité ces deux réactions aient peu de valeur) avant et après d'une façon à peu près identique.

L'huile de maïs chauffée a produit une forte réaction et une coloration rouge avec le réactif de Hauchecorne comme si elle n'avait pas été chauffée.

Nous avons donné ci-dessus (à la page 373) une table des indices d'iode absolu et relatif obtenus avec ces diverses huiles végétales avant et après le chauffage ; de cette table on peut conclure que pour ces huiles végétales aussi le chauffage a pour effet de diminuer les indices d'iode.

Pourtant on voit que cet abaissement est dans tous les cas bien inférieur à celui qui s'est vérifié pour les huiles de coton : ce qui ajoute une nouvelle preuve que le chauffage, en outre de l'effet qu'il produit sur l'huile en général, agit, d'une manière particulière, sur la matière propre des huiles de coton capable de réduire le nitrate d'argent, c'est-à-dire la détruit en partie ou la transforme.

Quant à la nature générale du phénomène qui se passe dans les huiles par suite du chauffage opéré dans les conditions déjà indiquées, nous devons dire qu'il paraît assez complexe, même après les essais faits jusqu'à présent. Et nous y reviendrons prochainement.

En attendant, disons que, d'après les tableaux ci-dessus, on peut constater une légère élévation de la densité de l'huile, dûe au chauffage, bien que la différence soit peu notable lorsque le chauffage a duré 10 ou 20 minutes à 250°.

La capacité thermique des huiles n'a été que peu influencée par le chauffage, contrairement à ce qu'on aurait pu croire, vu qu'ordinairement cette constante procède en même temps et de la même manière que l'indice d'iode des huiles.

En effet, si on écarte un cas, celui de l'huile de coton du commerce, sur laquelle le chauffage a provoqué une hausse du degré thermique — en même temps que diminuait l'indice d'iode — dans les autres cas il est resté à peu près le même, ou bien a tant soit très peu baissé, mais dans aucun cas la baisse ne s'est produite d'une façon correspondante à celle vérifiée dans l'indice d'iode.

L'indice de réfraction a augmenté aussi à la suite du chauffage, très légèrement il est vrai, mais d'une manière régulière, avec l'élévation de la température du chauffage et avec sa durée [1].

---

(1) Nous arguons que l'indice de réfraction monte progressivement en raison du chauffage non seulement d'après les indices trouvés avec l'huile de coton Winter Yellow, reportés dans le dernier tableau, mais aussi d'après les indices de réfractions que nous a fournis l'huile de coton Winter Union, et qui sont les suivants :

Huile de coton Winter-Union telle quelle		= 56,0
» » » chauffée pendant	10' à 200°	= 57,0
» » » » »	10' à 250°	= 57,5
Mélange d'huile d'olive avec 10 % de Winter-Union chauffée pendant	10' à 200°	= 50,5
» » 10 » » » »	10' à 250°	= 50,5
» » 20 » » » »	10' à 250°	= 51,5
» » 20 » » » »	20' à 250°	= 52,0
» » 30 » » » »	20' à 250°	= 53,0

Les points de fusion et de solidification des acides gras manifestent une très légère tendance à monter, par suite du chauffage des huiles dont ils proviennent; mais d'une manière si faible que, dans la plupart des cas, on pourrait les regarder comme constants.

Au contraire, les poids moléculaires de ces acides gras montrent une tendance bien nette à s'élever, par suite dudit chauffage.

De ces données, préliminaires on peut conclure : que le chauffage provoque dans les huiles une légère oxydation des acides gras non saturés : c'est du moins ce que poussent à croire la densité des huiles mêmes, les points de fusion et de solidification et les poids moléculaires moyens de leurs acides gras. Cette oxydation doit toutefois être bien peu importante à en juger par le peu d'augmentation des constantes.

Il ne semble pas non plus que cette oxydation se produise dans le sens de la formation d'acides hydroxilés, c'est-à-dire qu'il entre de l'oxygène entre le carbone et l'hydrogène pour former des groupes oxydriliques : mais que plutôt l'oxygène va saturer les doubles liaisons comprises entre les atomes de carbone des acides non saturés.

Toutefois, même en admettant cela, cette oxydation ne suffit pas par elle-même à expliquer l'influence notable produite par le chauffage sur les huiles de coton par rapport à leur aptitude à absorber l'iode.

Par conséquent, l'abaissement des indices d'iode, absolu et relatif, que nous avons vérifié dans les huiles de coton d'une façon plus prononcée que dans les autres huiles, par suite du chauffage provient aussi en grande partie de la destruction ou de la transformation de la substance réductrice particulière de cette huile.

Il en résulte que cette substance particulière doit être capable d'absorber l'iode en quantité notable. Et c'est elle qui, en disparaissant ou en se transformant partiellement — contribue largement à l'abaissement des indices d'iode des huiles de coton.

Nous pouvons donc dire en concluant : que le chauffage des huiles pendant 10 ou 20 minutes à 200 et 250° C. provoque en général une légère oxydation de ces mêmes huiles et une destruction partielle de la matière particulière à l'huile de coton, sur laquelle se fondent les réactions les plus efficaces pour la reconnaissance de cette huile dans les mélanges avec d'autres huiles ; tandis qu'il ne détruit absolument pas la matière chromogène propre de l'huile de sésame et délable au moyen de l'acide chlorhydrique et du furfurol.

Les réactions de de Bechi, de Milliau, de Halphen, sont impuissantes à révéler le moins du monde le 10 ou 20 %, par exemple, d'une huile de coton chauffée comme il a déjà été indiqué, dans leurs mélanges avec de l'huile d'olive ou avec d'autres huiles comestibles.

De même les constantes physiques, tels les indices d'iode, ne révèlent pas ces adultérations, dans quelques cas, le degré thermique de Maumené fait exception.

Cependant la destruction de la substance propre de l'huile de coton n'est jamais complète : il en reste encore, même dans le cas du chauffage pendant 20 minutes à 250° C. en quantité elle que notre réaction du nitrate d'argent sur les acides gras liquides réussit toujours efficace : et est la seule efficace, pour découvrir le 10 % d'huile de coton chauffée pendant 20 minutes à250° et introduite dans un mélange quelconque.

Ce fait est certainement de grande importance, vu que l'usage des *huiles de coton chauffées*, déjà depuis longtemps en usage en Amérique, va s'étendre encore davantage, s'il est vrai que les huiles de coton chauffées à 200 et 250° C. pendant 10 ou 20 minutes modifient sensiblement leurs caractères organoleptiques en prenant un peu l'odeur de réchauffé et un goût un peu sec. Toutefois ces altérations ne sont pas assez fortes pour qu'on ne puisse pas en ajouter 10, 20 et même plus pour % à des huiles d'olive, sans avoir pour cela des produits qui peuvent être employés couramment comme condiment, sans que l'odorat et le goût de la plus grande partie des consommateurs reconnaissent l'adultération qui a eu lieu.

Gênes. — Laboratorio chimico compar. delle Gabelle.

ELECTROCHIMIE

Appareils Haas et Œttel pour la préparation électrolytique des liquides de blanchiment.

Par **M. F. Œttel.**

(*Zeitschrift fur Elektrochemie*, VII, 315.)

On a beaucoup parlé, ces dernières années, du blanchiment électrolytique, mais on ne s'est occupé presqu'exclusivement que des résultats obtenus avec l'appareil Kellner, comme si l'on admettait qu'on ne savait rien de certain sur les autres procédés. C'est ce qui m'a engagé à fournir quelques données sur les appareils que j'ai établis en collaboration avec MM. Haas (1) et qui sont construits par la fabrique Haas et Stahl, à Aue (Silésie).

Nos recherches commencèrent à la suite d'accidents qui se produisaient dans la marche des appareils Gebauer-Knöpfler installés dans la grande teinturerie et blanchisserie de coton de S. Wolle, à Aue. Tant que les appareils furent neufs, ils fonctionnèrent bien. Mais au bout de quelques temps, les lames de platine se percèrent ou tombèrent de leurs cadres et le rendement baissa considérablement. En outre, l'odeur du chlore se faisait constamment sentir dans les ateliers ; il fallait, de plus, régler une vingtaine de robinets en ébonite, besogne peu agréable. Il s'agissait donc de trouver un dispositif qui, à production égale à celle de l'appareil à remplacer, fût plus résistant et nécessitât moins de surveillance. Il devait, en outre, marcher sans dégager de chlore à l'extérieur, pouvoir être nettoyé sans peine, être construit de telle sorte qu'on pût, sans interruption trop importante de la marche, en changer certaines parties et, enfin, nécessiter les frais les plus faibles possibles de réparation et d'entretien.

Qu'il nous soit permis ici de remercier la direction de la fabrique Wolle pour l'obligeance qu'elle a mise à nous laisser essayer, dans ses ateliers, nos modèles et plus tard à nous laisser surveiller la marche des appareils. Nous avons été ainsi à même de nous rendre compte des exigences du blanchiment industriel et de construire des appareils répondant aux besoins des usines.

De prime abord, nous avons choisi, comme type, les électrodes bipolaires ; elles présentent, en effet, l'avantage de ne nécessiter que deux prises de courant par appareil. Ce mode de couplage, que j'applique depuis plus de 12 ans, attire de plus en plus l'attention et est actuellement presque partout en usage pour les électrolyseurs destinés à la fabrication des liquides de blanchiment. L'électrode terminale négative est constituée par une plaque de plomb ; toutes les autres électrodes sont en charbon préparé suivant un procédé spécial. L'électrode terminale positive est formée de deux plaques épaisses de charbon placées verticalement. Les électrodes bipolaires sont formées par des plaques épaisses de 1 centimètre, placées verticalement dans des rainures et superposées en nombre suffisant pour qu'on arrive à une densité de courant de 1 000 ampères par mètre carré. Dans le modèle *N*, par exemple, pour une intensité de 60 ampères, chaque électrode bipolaire est constituée par 5 plaques superposées de 6 × 20 centimètres. Les électrodes n'occupent pas toute la hauteur de l'appareil ; chaque groupe de plaques est posé sur un support isolant et prolongé en haut, jusqu'au niveau du liquide, par une plaque isolante. Cette disposition, que nous avons brevetée, a un double but : on forme ainsi, dans le fond de chaque compartiment, un espace neutre où se rassemblent les particules un peu grossières de charbon, fragments tombés des électrodes en cours de marche ; elles peuvent rester là sans inconvénient jusqu'au moment où l'on nettoiera l'appareil. En second lieu, les électrodes sont constamment et complètement maintenues au-dessous du niveau du liquide. Les bulles de chlore qui se dégagent à la partie supérieure des électrodes doivent ainsi cheminer un certain temps dans la solution avant d'arriver à l'atmosphère ; elles sont ainsi complètement absorbées et l'appareil travaille sans dégager de chlore.

Quand on emploie, pour la première fois, de nouvelles électrodes et que le sel dont on se sert a été dénaturé au pétrole, on sent, toutefois, l'odeur du chlore. Lorsqu'on remplit l'appareil, il se forme, dans ce cas, une mince pellicule d'huile sur les électrodes, et le chlore, au lieu de se dégager en fines bulles facilement solubles, se sépare en grosses bulles isolées qui ne sont que partiellement absorbées. Au bout d'une heure environ, la pellicule est détruite et l'odeur de chlore disparait. Les électrodes qui ont été humectées n'absorbent pas d'huile.

La solution saline employée titre, au début, 6° B^{6} ; elle parcourt successivement tous les compartiments en passant tantôt par le haut, tantôt par le bas des électrodes. En sortant du dernier compartiment, elle est dirigée dans un réservoir où se déposent les impuretés qu'elle peut renfermer et d'où on la retire pour l'utiliser au blanchiment. A l'entrée et à la sortie du liquide, on place un thermomètre. En effet, la solution, en traversant l'appareil, n'est pas modifiée au point de vue chimique seulement, mais encore au point de vue thermique. L'expérience montre qu'à une certaine température acquise correspond une certaine quantité d'hypochlorite formé. On règle ainsi le courant de solution simplement par la différence qu'indiquent les deux thermomètres. (Pour les dosages exacts, on a joint à l'appareil ce qui est nécessaire aux filtrations.)

L'appareil est supporté par un axe soutenu sur deux chevalets en fer ; il est mobile autour de cet

(1) D. R. P. Nos 101296 et 114739.

axe. Lorsqu'il devient nécessaire de nettoyer les compartiments, on l'incline, au moyen d'un levier, après avoir retiré une goupille de sûreté, de 90° environ, et on y dirige un jet d'eau ; on redresse ensuite l'appareil qui, de nouveau, est prêt à fonctionner.

S'il y a des électrodes endommagées, on retire la paroi abîmée, on la remplace par une nouvelle et le mal est réparé. Ce fait n'est, du reste, pas fréquent. Journellement utilisées, — si la marche est bien conduite — elles durent environ 6 mois. Le changement de plaques n'est donc pas une cause importante de dérangement ; les plaques n'étant pas chères, ce remplacement revient à un prix modéré.

Un inconvénient qu'on rencontre parfois avec les électrolyseurs à hypochlorites, c'est la formation d'un dépôt de chaux sur les cathodes. Un enduit très mince est plutôt favorable ; il diminue la réduction de l'hypochlorite (1). Une pellicule trop épaisse, par contre, augmente la résistance intérieure de l'appareil ; elle cause, ainsi, un échauffement trop considérable de la solution, ce qui diminue le rendement et produit une destruction rapide des électrodes. On n'emploiera donc que du sel aussi exempt que possible de composés calcaires et de l'eau douce. Si l'on ne peut satisfaire à ces conditions, on ajoutera, au moment de la dissolution, une quantité de carbonate de soude correspondant à la teneur en chaux du liquide. On évite des dépôts de chaux moins importants en intervertissant les électrodes terminales, les électrodes changent de signe dans tout l'appareil et la chaux se dissout en partie et, en partie, se dépose. Les dépôts plus épais ne peuvent être détruits qu'en vidant l'appareil et en le lavant à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau. Ce cas extrême n'a guère été observé jusqu'ici et, comme nous l'avons montré, on peut facilement empêcher qu'il se produise ; on n'a jamais trouvé de croûtes calcaires dans les appareils qui fonctionnent depuis quatre ans à Aue.

L'appareil que nous venons de décrire est construit, sur demande, pour toute intensité et toute différence de potentiel. Les voltages les plus usités sont 65, 110 et 120 volts, parce que l'on installe, en général, ces appareils sur les machines d'éclairage. On en a, jusqu'ici, installé plus de 100 dans des blanchisseries de coton et de lin, de fil, de rideaux, etc. Un des modèles les plus employés fournit, en 10 heures, 3 mètres cubes d'un liquide renfermant 3 grammes de chlore actif au litre, avec une dépense électrique de 45 ampères et 110 volts (avec des électrodes usées, l'intensité s'élève jusqu'à 50 ampères). Il faut donc 7,5 H-heure (8,3 H-heure dans le second cas) pour fabriquer 1 kilogramme de chlore La solution saline employée titre 4°-6° Bé.

C'est un pur hasard, si le premier appareil a été construit pour des liquides à 3 grammes de chlore au litre et si le modèle construit dans ce but a été si demandé. Il n'était pas alors (1895) question de solutions plus concentrées, elles étaient en général bien plus diluées, au-dessous de 0,1 gr. Mais on voulut mieux, les blanchisseries modifièrent leurs procédés, elles eurent des étoffes plus difficiles à traiter, bref il fallut élever la teneur jusqu'à 5 grammes, 8 grammes, et 10 grammes.

Il est impossible de réaliser l'idée la plus simple, celle de faire passer le liquide plus lentement dans l'appareil. En effet, la température s'élèverait et favoriserait la production de chlorate, et cela, comme nous l'avons dit, cause une usure beaucoup plus considérable des électrodes. Comme je l'ai montré déjà en 1894, les meilleures conditions pour la formation des hypochlorites sont une haute densité de courant et une basse température, il faut y ajouter encore une concentration en sel suffisante. Pour remplir toutes ces conditions, on se décida à installer deux appareils successifs en intercalant entre eux un réfrigérant. On porta également la solution à 8° Bé. La solution entrait dans le premier appareil à une température de 7°, elle en sortait à 29°, se refroidissait jusqu'à 13° et quittait le second appareil à 36° ; elle contenait alors 6,2 gr. de chlore par litre. Dans ces conditions, l'énergie électrique nécessaire pour produire 1 kilogramme de chlore variait entre 11,7 et 12,0 H-heure. Ce résultat n'était pas encore satisfaisant; il montrait qu'on ne pouvait maintenir la température assez basse en ne faisant circuler qu'une fois le liquide dans l'appareil

Kellner utilise une pompe rotative qui fait circuler continuellement le liquide de l'appareil à un réfrigérant jusqu'à ce qu'il ait atteint la concentration voulue. L'emploi d'une pompe présente de nombreux inconvénients ; les joints ne sont pas parfaitement étanches et il faut installer, sur l'appareil, des transmissions qui ne permettent plus de le placer n'importe où.

On choisit donc un principe tout différent, indépendant de tout agent mécanique extérieur, pour maintenir la solution constamment froide. Nous employons l'hydrogène développé par l'électrolyse pour faire continuellement circuler dans l'appareil la solution refroidie. Le dispositif (D. R. P. 114739) est absolument automatique et ne nécessite ni surveillance ni frais ; en principe, il est le suivant :

L'électrolyseur, en forme de caisse et en tous points semblable à celui que nous avons déjà décrit, est complètement immergé dans un réservoir rempli de solution à traiter. Les compartiments de l'électrolyseur ne communiquent pas les uns avec les autres mais sont munis, au fond, d'une ouverture par laquelle ils sont en relation avec le liquide contenu dans le bac extérieur. Chaque compartiment est en outre muni, vers le haut, d'un tube de trop-plein qui débouche également dans le bac extérieur. On remplit tout l'appareil de solution saline de façon qu'elle arrive à l'extérieur et à l'intérieur des compartiments, à la hauteur du trop plein.

Lorsqu'on met le courant électrique sur l'appareil, le liquide s'écoule en bouillonnant par le tube supérieur, en même temps que la solution froide rentre par le fond. Le réservoir et les compartiments de l'électrolyseur forment un système de vases communiquants. Dans le premier, il n'y a que du liquide, dans les seconds, du liquide émulsionné par les bulles d'hydrogène. Le second liquide est ainsi de densité moindre et le tube de dégagement empêche que l'équilibre puisse s'établir. Tant qu'il se dégage de l'hydrogène, la solution circule rapidement à travers l'appareil. On reconnaît, à l'entraînement de bulles gazeuses dans le réservoir extérieur, combien la circulation est rapide. Le mélange des liquides est favorisé par le fait que la sortie du liquide est aussi éloignée que possible de l'entrée. De fait, en cours de marche, on n'observe, dans le liquide, que de faibles différences de titre, ce qui montre

(1) Cf. Fœrster et Bischoff. — *Zeits. f. Elek.*, IV, 466 et Œttel. *ibid.*, V, 1.

bien l'efficacité de ce dispositif. Le récipient extérieur est encore traversé par un réfrigérant qui maintient la température de la solution inférieure à 24°. L'eau réfrigérante restant absolument pure, elle peut être utilisée pour n'importe quel emploi. Toutes les installations nécessitant des appareils de blanchiment consomment beaucoup d'eau et les frais de réfrigération se réduisent ainsi à l'installation d'un serpentin.

Avec le premier modèle de ce nouvel appareil, on a obtenu, en 10 heures de marche, avec une intensité moyenne de 68 ampères, 8,4 kg. de chlore sous forme d'une solution titrant 80,6 gr. au litre. L'énergie électrique nécessaire pour produire un kilogramme de chlore a été de 5,4 H-heure pour une concentration de 3,0 gr. au litre et, pour la concentration finale, de 10,6 gr., de 12,3 H-heure. (Comme on le sait, plus la concentration en hypochlorite est élevée, moins le rendement est bon. Les pertes en énergie électrique dues à la réduction, à l'électrolyse de l'eau et à la formation des chlorates deviennent toujours plus fortes. Le coût d'une même quantité de chlore est donc d'autant moins élevé que la concentration est plus faible.)

Dans le tableau I, on trouvera les indications relatives à un appareil installé à la fabrique d'Aue. J'ai relevé moi-même les données qui y sont consignées.

TABLEAU I

Constantes de l'expérience : Appareil a 28 compartiments. 60 ampères et 115 volts
840 litres d'une solution de sel marin a 15° Bé

Temps (heures)	Tempé-rature	Am-pères	Volts	H-heure	Chlore actif		Rendement en $^0/_0$ du travail du courant	H-heure nécessaires pour produire 1 kg. Cl.
					Grammes par litre	Quantité totale (kilogrammes)		
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	4,48
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	5,07
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	5,90
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	6,26
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	6,60
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,8	6,64
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	7,25
8	23	61	117	78,1	12,30	10,22	56,7	7,56
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	7,82
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	8,11

TABLEAU II

Expérience	Ampères	Volts	H-heure	Chlore actif		Rendement en $^0/_0$ du travail du courant	H-heure nécessaires pour produire 1 kg. Cl
				Grammes par litre	Quantité totale (kilogrammes)		
a)	40	110	60	8,97	6,73	44,7	8,9
b)	50	110	75	14,3	10,73	57,3	7,0

Le tableau II montre l'influence de la concentration en chlorure sur la production. Les expériences, effectuées sur un autre appareil du même type, ont duré chacune 10 heures ; dans l'expérience *a*), on opérait avec une solution à 10° Bé ; dans l'expérience *b*), avec une solution à 15° Bé.

Comme on le voit, lorsque la solution est plus concentrée, l'intensité du courant est plus grande car la résistance totale diminue, le rendement en chlore augmente. Le travail a augmenté dans le rapport de 100 : 125, la quantité de chlore produite dans le rapport de 100 : 160.

Lorsque le sel n'est pas trop cher, on a avantage à travailler avec des solutions un peu concentrées, atteindre une teneur un peu élevée en hypochlorite et diluer ensuite la aolution au degré voulu. Au reste, il est très important pour une installation qu'on puisse, dans le même temps et avec le même appareil, produire, avec un emploi avantageux de la force, 10,7 ou 6,7 kg. de chlore.

D'une façon générale, il est difficile de donner le prix de revient de 1 kilogramme de chlore actif ; les prix du sel et de la force sont trop variables d'un endroit à l'autre. Tantôt on ménagera la force aux dépens du sel, tantôt on fera l'inverse. Quant aux frais d'installation, faisons remarquer que le prix de l'appareil auquel se rapportent les tableaux ci-dessus est de 2 500 marks, qu'il est donc bien meilleur marché qu'un appareil en platine. Au reste, on peut parfaitement, si on le désire, le construire en platine.

Le prix de revient du chlore dépend de trois facteurs : l'amortissement des installations, le prix du sel et celui de la force. La main-d'œuvre n'a guère d'importance, la surveillance à donner à l'appareil étant très minime. Les deux premiers facteurs tendent à décroître, quand on fait croître la concentra-

tion en chlore actif, le troisième croît dans le même cas. Il faudra donc choisir, d'après les conditions particulières du lieu d'établissement, la concentration à laquelle il convient d'arriver.

Pour terminer, nous donnerons quelques indications sur la marche d'un appareil Kellner, installé dans la blanchisserie de toiles Waldhof. Ces indications se trouvent dans un prospectus-réclame ; elles doivent donc être considérées comme très favorables à l'appareil en question. Je n'ai fait qu'y ajouter, d'après mes calculs, la quantité d'énergie électrique nécessaire pour produire 1 kilogramme de chlore. Cet appareil comprenait 20 compartiments ; le courant employé avait une intensité de 275 ampères et une tension de 110 volts. L'appareil renfermait 2835 litres d'une solution à 10 % de sel marin. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Temps	Température	Volts	Ampères-heure	H-Heure	Chlore actif			Rendement en % du rendement théorique	H-heure nécessaires pour produire 1 kilogramme de chlore
					grammes par litre	Total			
						Kilogrammes obtenus	Rendement théorique (kilogrammes)		
h. m.									
6,37	16	113	—	—	—	—	—	—	—
8,00	22	111	405,8	61,7	3,09	8,75	10,73	87,5	7,06
9,00	23	113	696,5	106	5,02	14,24	18,42	77,3	7,44
10,15	23	112,8	1069	163	6,85	19,45	28,22	68,6	8,40
11,32	23	113	1364	208,6	7,99	22,65	36,08	62,7	9,2
12,30	23	112	1641	251	9,30	26,36	43,41	60,7	9,53
1,30	23	112	1923	293,8	10,44	29,60	50,89	58,16	9,95
2,32	23	111,5	2213	337,6	11,36	32,20	58,54	55,0	10,47
3,30	23,2	112	2479	377,9	12,07	34,22	65,58	52,1	11,0
4,30	23,6	111,5	2753	419,4	12,78	36,23	72,84	49,7	11,56
5,30	23,2	111,5	3026	460	12,96	36,74	80,06	45,9	12,53

Si l'on compare les tableaux I et III, on voit que notre appareil est le meilleur au point de vue du rendement, soit par rapport à l'intensité du courant, soit par rapport à l'énergie électrique. La quantité plus considérable de sel marin qu'il nécessite est plus que compensée par la dépense moindre en force, indépendamment des frais d'installation qui sont bien moindres.

Les hautes concentrations en chlore actif que l'on peut actuellement obtenir rendent, d'ores et déjà, possible l'introduction de cet appareil dans les papeteries.

Sur les appareils pour la préparation électrolytique des liquides de blanchiment.

Par **M. V. Engelhardt**.

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VII, p. 390).

M. F. Œttel a récemment publié (voir article précédent) un travail sur les électrolyseurs Haas et Œttel Il déclare que cet appareil, indépendamment du prix de revient moindre, utilise mieux soit l'intensité du courant, soit l'énergie électrique que l'appareil Kellner ; la dépense plus grande en sel serait plus que compensée par la diminution d'énergie nécessaire.

Le but de cet article est de prouver l'inexactitude de cette affirmation.

Dans la première partie de son travail, M. Œttel décrit le premier modèle de son appareil. Celui-ci consiste en une caisse munie d'électrodes bipolaires en charbon. Il se différencie du second type Haas et Œttel et de l'appareil Kellner, en ce que la solution saline (qu'on emploie assez diluée, 6°Bé) ne traverse qu'une fois l'électrolyseur et en sort prête à être employée et en ce qu'il n'existe pas de réfrigérant. C'est bien de ce modèle que M. Œttel dit qu'il s'en est vendu une centaine. Comme il l'avoue lui-même, cet électrolyseur ne répond pas à ce que l'on demande actuellement et il ne peut lutter avec l'appareil Kellner. Ceci est confirmé par la pratique. J'ai eu l'occasion de faire des essais comparatifs dans une des plus grandes blanchisseries allemandes qui possédait un électrolyseur Haas et Œttel et un électrolyseur Kellner. Le premier, à 22 compartiments, devait fournir, en dix heures, avec un courant de 40 ampères sous 110 volts, par électrolyse d'une solution à 6 % de chlorure, 3 mètres cubes d'une solution à 0,25 % de chlore actif. Cet appareil employait donc 59,8 H-heure et 180 kilogrammes de sel pour produire 7,5 kil. de chlore ; 1 kilogramme de chlore nécessitait donc 8 H-heure et 24 kilogrammes de sel. Les essais correspondants donnèrent les résultats suivants :

TABLEAU A

Numéro	Solution		Litres de solution	% de chlore	Grammes de chlore	Rendement en % du rendement théorique	Par kilogramme de chlore produit		Ampères-heure	Volts
	Dégré Bé	Kilogramme de sel dans 100 litres					Kilogramme de sel	H-heure		
1	6,3	6,77	275	0,270	742	39,9	25,0	13,0	63,86	111
2	6,0	6,50	275	0.379	1 045	22,0	17,1	23,8	162,67	113

Comme on le voit, les résultats de l'expérience 1, en restant dans les limites prévues de consommation de sel, indiquent une dépense d'énergie supérieure de 50 % à celle indiquée. L'expérience 2, faite pour augmenter la teneur de la solution en chlore, donne naturellement une consommation de sel moindre mais augmente de 83 % la dépense d'énergie indiquée par l'essai 1.

En se reportant au tableau III de l'article précédent, on voit que, pour obtenir une solution contenant 1 % de chlore et 10 % de sel, il faut dépenser par kilogramme de chlore 9,95 H-Heure et 10 kilogrammes de chlorure de sodium. Comparant le premier appareil Haas et Œttel à l'électrolyseur Kellner, sans tenir compte de la différence de concentration en chlore actif (0,27 % pour le premier, 1 % pour le second), on voit que le second donne une économie de 60 % en sel et de 23 % en énergie. Si l'on prend comme terme de comparaison l'expérience où l'on a poussé la concentration en chlore du liquide fourni par l'électrolyseur Haas et Œttel jusqu'à 0,38 %, l'économie en sel est de 42 % et celle en force de 58 %.

Le premier type Haas et Œttel était donc, sans aucun doute, inférieur à l'électrolyseur Kellner au double point de vue de la dépense en sel et en énergie électrique. Ce qui montre bien que c'est ainsi que l'ont jugé les inventeurs, ce sont les modifications qu'ils y ont apportées. Il faut observer, à ce sujet, que ces modifications ont trait à des dispositions existantes depuis des années déjà dans l'appareil Kellner. Kellner fait circuler à plusieurs reprises la solution dans l'appareil en lui faisant traverser un réfrigérant entre chaque passage. La solution traverse l'appareil de bas en haut et s'écoule par le haut. Kellner prépare, en outre, des solutions plus concentrées pour mieux utiliser le sel. M. Œttel tient compte de toutes ces observations et les applique. Les appareils Œttel ne diffèrent de ceux de Kellner que par le fait que c'est l'hydrogène formé qui fait circuler l'électrolyte au lieu que ce soit une pompe rotative et par l'emploi de charbon au lieu de platine iridié pour les électrodes.

M. Œttel dit avoir montré déjà en 1894 que les conditions les plus favorables pour la production des hypochlorites sont une forte densité de courant et une basse température ; il ajoute à cela qu'il faut que la concentration en chlorure soit suffisamment élevée. Cette dernière condition n'est pas une propriété spéciale des appareils Haas et Œttel ; elle peut être remplie avec les électrolyseurs Kellner. J'ai déjà indiqué, en 1898, qu'une forte concentration en sel augmente notablement le rendement en chlore (*Œster. Chem. Zeitung.*, 1898, n° 1). Je citerai ici quelques passages de ce mémoire, paru sous le titre : « Fabrication industrielle des hypochlorites par électrolyse ».

« Dans l'électrolyse sans diaphragme des chlorures, outre la réaction principale qui donne naissance aux hypochlorites, il s'effectue en outre des actions secondaires : ce sont surtout l'oxydation anodique de l'hypochlorite en chlorate et sa réduction cathodique en chlorure. Pour qu'un procédé soit bon, il faut qu'on ait diminué le plus possible ces réactions secondaires. Il faudra tenir compte de ce fait soit dans le choix de l'appareil, soit dans celui des conditions où l'on opérera. Celles-ci dépendent des prix relatifs du sel et de la force à l'endroit où est placée l'installation. De telle sorte qu'on peut dire que le calcul suffit à prévoir, dans chaque cas, les meilleures conditions de marche. Pour éclaircir la question, je résumerai brièvement les facteurs qui entrent en jeu :

1) En augmentant la concentration en sel, on diminue les frais d'installation par suite de la moindre résistance ; de plus on augmente l'effet utile, à courant égal, des électrolyseurs. Par contre, la consommation de sel est plus considérable.

2) En augmentant la différence de potentiel aux bornes de l'appareil et, par conséquent, la densité de courant, on augmente l'effet utile de l'électrolyse et l'énergie et on diminue la consommation en sel.

3) En faisant circuler rapidement la solution, on diminue l'énergie électrique pour l'électrolyse et, par suite d'un rendement meilleur, on consomme moins de sel. On augmente un peu le capital d'établissement par l'installation de pompes qui nécessitent aussi une certaine force motrice.

4) Si on laisse la température s'élever, cela permet de diminuer le capital d'établissement mais l'effet utile de l'électrolyse devient moindre, principalement à cause de la facilité avec laquelle se forment, alors, les chlorates.

Tous ces points doivent être envisagés, en tenant compte du prix du sel et de la force, pour trouver les meilleures conditions de travail dans un cas donné. »

Ce que nous disions sous le chiffre 1) correspond donc absolument aux expériences plus récentes que publie maintenant M. Œttel.

Il ressort de ce que nous venons de dire que M. Œttel connaissait parfaitement l'influence de la concentration en sel sur le rendement. On doit donc d'autant plus s'étonner que M. Œttel déduise les avantages des appareils Haas et Œttel d'expériences qui n'ont pas été effectuées dans les mêmes con-

ditions de concentration en sel. Il a employé, pour les appareils de Kellner, une expérience faite avec une solution à 10 °/₀ (tableau III de l'article précédent).

L'erreur que fait ici M. Œttel, en croyant que le tableau en question ne concerne qu'un appareil, est accessoire. En réalité. on a employé deux appareils à 20 compartiments, couplés en parallèle qui, pour une différence de potentiel aux bornes de 110 volts, prenaient 120 ampères avec une solution à la concentration indiquée. La tension étant un peu plus élevée (112 v.), les deux appareils ensemble marchaient à 275 ampères au lieu de 240 ampères.

Or le tableau en question a été présenté à la réunion du « Verein deutscher Papier-fabrikanten », cette année, à Cologne, pour montrer l'influence de la concentration sur le rendement. Observons, à ce sujet, que cette société a prié MM. Siemens et Halske, directement, de lui envoyer un ingénieur pour faire une conférence sur le blanchiment électrolytique ; ceci à seule fin de montrer que ce tableau ayant été établi seulement dans un but de réclame, l'affirmation de M. Œttel,est erronée.

A la séance dont nous parlons, on a présenté un second tableau que M. Œttel, pour des raisons faciles à comprendre, omet de reproduire.

TABLEAU B

Temps	Température	Volts	Ampères-heure	H-heure	Chlore actif — Gramme par litre	Chlore actif — Kilogrammes obtenus	Chlore actif — Rendement théorique kilogramme	Rendement en °/₀ du rendement théorique	H-heure nécessaires pour produire 1 kilogramme Cl.
h. m.	Degré								
7,15	14,5	120	—	—	—	—	—	—	—
8,15	19,4	125	242	—	1,84	4,98	6,40	77,8	—
9,15	21,0	124	497	—	2,33	9,05	13,15	68,8	—
10,15	23,0	123	757	126	4,81	13,04	20,03	65,0	—
11,50	24,3	124	1 170	—	7,09	19,13	30,96	61,8	—
12,45	24,2	121	1 363	—	7,53	20,40	36,01	56,6	—
1,27	24,2	121	1 552	258	8,06	21,84	41,00	53,1	—
2,0	24,1	121	1 690	—	8,59	23,27	44,71	52,0	—
3,0	24,1	121	1 937	322	9,12	24,70	51,25	48,2	—
4,30	24,5	122	2 305	382	10,01	27,13	60,99	44,5	14,08

Ce tableau se rapporte à une expérience faite avec un électrolyseur Kellner renfermant 2 710 litres d'une solution à 6,3 °/₀ de chlorure de sodium.

Si l'on compare le tableau B au tableau III de l'article précédent, on en comprend facilement le but. Ils servent à montrer la variation du *rendement* avec la *concentration en sel*.

On en déduit les chiffres suivants, en prenant comme base une solution finale renfermant 10 grammes de chlore actif par litre.

TABLEAU C

Chlorure de sodium °/₀	Chlore actif grammes, litre	Rendement en °/₀ du rendement théorique	H-heure nécessaires pour produire 1 kilogramme de chlore
6,3	10,01	44,50	14,08
10,0	10,44	58,16	9,95

A une augmentation en sel de 3,7 °/₀ correspond une augmentation du rendement calculé sur le nombre d'ampères-heure de 13,66 °/₀ et une diminution de l'énergie nécessaire pour produire 1 kilogramme de chlore de 4,13 H-heure.

Ces deux tableaux étant connus de M. Œttel, je ne comprends pas que, même comme concurrent, il prenne des expériences aussi dissemblables comme terme de comparaison pour juger les deux sortes d'appareils. L'expérience faite avec l'appareil Haas et Œttel comportait une solution renfermant 18,65 kil. de sel dans 100 litres ; celle faite avec l'électrolyseur Kellner, une solution contenant 10 kilogrammes de sel dans 100 litres.

L'appareil Haas et Œttel était donc placé dans des conditions infiniment plus avantageuses.

D'après le tableau I de l'article précédent, en employant une solution à 18,65 °/₀ de sel et en produisant un liquide renfermant 10 grammes de chlore au litre, on obtient, avec l'appareil Œttel, un rendement égal aux 61,9 °/₀ du rendement théorique calculé d'après le nombre d'ampères-heure et l'on dépense 6,64 H-heure par kilogramme de chlore. Le tableau C indique l'économie de force à laquelle conduit une augmentation de 3,7 °/₀ de la teneur en sel. En augmentant encore de **8,65** °/₀, la concentration en chlorure, M. Œttel ne croit-il pas qu'on pourrait, avec l'électrolyseur Kellner, réaliser une augmentation de 3,74 °/₀ du rendement calculé sur les ampères et une économie de 3,31 H-heure par kilogramme de chlore ?

En toute conscience, je crois pouvoir lui affirmer que ce serait le cas. On arriverait ainsi aux résultats obtenus avec l'appareil Haas et Œttel. Remarquons encore que, dans la plupart des cas, une concentration aussi élevée est dispendieuse en pratique.

Je crois avoir prouvé que c'est en se basant sur des données non comparables entre elles que M. Œttel est arrivé à cette conclusion fausse : « Les appareils Haas et Œttel sont supérieurs aux appareils Kellner tant au point de vue du rendement calculé sur la quantité d'électricité qu'au point de vue de la dépense en énergie. »

Je vais maintenant essayer de montrer que l'on peut conclure des travaux de M. Œttel pourquoi il faut préférer les électrolyseurs Kellner aux appareils Haas et Œttel et, d'une façon générale, à tous les électrolyseurs à hypochlorite dont les électrodes sont formées par des plaques.

M. Œttel nous dit qu'en 1894 déjà il a indiqué, comme condition favorable à la formation des hypochlorites, les hautes densités de courant. D'autre part, il convient qu'une densité de courant supérieure à 1 000 ampères par mètre carré n'est pas applicable ; cela du fait de la substance formant les électrodes.

Or, quelle est la densité de courant dans un électrolyseur Kellner. Chaque plaque d'un appareil normal pour 120 ampères et 110 volts est garnie de 150 mètres de fil de platine iridié de 0,1 mm. de diamètre. Il y en a donc 75 mètres de chaque côté. Admettons que la moitié du fil fonctionne comme électrode ; la surface active totale d'une plaque est donc de 0,01177 m. c. ce qui, pour 120 ampères, donne en chiffres ronds une densité de courant de

10 200 ampères par mètre carré.

Même si l'on admet que les 2/3 de la surface du fil soit active, la surface totale étant, alors, de 0,0157 m. c., la densité est encore de

7 600 ampères par mètre carré.

M. Œttel ne peut pratiquement pas atteindre ces densités avec des électrodes plates. Le fait que, dans son appareil, on peut remplacer le charbon par le platine n'a rien de commun avec ce qui nous occupe actuellement. S'il emploie des plaques excessivement minces, il tombera dans les inconvénients des électrolyseurs Knöfler-Gebauer. S'il se sert de plaques platinées, il faut que le revêtement de platine soit suffisamment épais pour que le métal sous-jacent ne puisse être attaqué, à l'anode, grâce à la porosité du platine.

La maison Heraeus, à Hanau, pourra le renseigner sur l'épaisseur qu'il faut donner à la couche de platine. Le prix de revient d'un appareil ainsi construit serait tout simplement inabordable.

Et M. Œttel ne peut employer les électrodes en mailles et en pointes de l'appareil Kellner puisqu'elles sont brevetées.

Abordons maintenant, et pour la contredire, la partie du mémoire de M. Œttel qui a trait au côté pratique.

Pour qu'on ne m'accuse pas de préjuger en faveur de l'électrolyseur Kellner, je m'en tiendrai uniquement aux deux tableaux I et III, donnés par M. Œttel lui-même. M. Œttel affirme que la dépense en sel est plus que compensée par l'économie en énergie et qu'on peut facilement la calculer. M. Œttel a malheureusement omis de faire ce calcul, je vais remédier à cet oubli en me basant sur les prix du sel et de la force.

Nous extrayons des tableaux déjà cités les données suivantes, pour les deux types d'appareils, en prenant une concentration en chlore à peu près égale pour l'un et pour l'autre :

Haas et Œttel : 18,65 °/₀ NaCl ; 10,50 grammes Cl au litre ; 6,64 H-heure par kilogramme de chlore.

Kellner : 10 °/₀ NaCl ; 10,44 gr. Cl au litre 9,95 H-heure par kilogramme de chlore.

D'après mon expérience personnelle, on ne peut, que dans des cas excessivement rares, obtenir, en Allemagne, du sel dénaturé à moins de 1,60 m. les 100 kilogrammes ; comme prix moyen de la force, il faut bien compter au moins 2 pfennigs le prix du H-heure électrique. Admettant ces chiffres, nous calculons comme suit le prix du kilogramme de chlore en solution à 1 °/₀.

Haas et Œttel :	18,64 kg. de sel à 1,6 pf.	29,84 pf.
	6.64 H-heure à 2 pf.	13,28 »
	Total.	43,12 pf.
Kellner :	10,0 kg. de sel à 1,6 pf.	16,00 pf.
	9,95 H-heure à 2 pf.	19,90 »
	Total.	35,90 pf.

Donc, même en admettant la comparaison erronée de M. Œttel, on calcule que l'électrolyseur Haas et Œttel fournit du chlore qui coûte 7,22 pfennigs par kilogramme, soit environ 20 °/₀, de plus que celui fabriqué avec l'appareil Kellner.

En outre, comme nous l'avons dit, nous avons négligé de tenir compte du fait que le rendement est, toutes choses égales d'ailleurs, bien supérieur avec une solution à 18 °/₀ qu'avec une solution à 10 °/₀.

Continuons nos calculs en prenant d'autres prix pour le sel et la force ; on trouvera par exemple :

Haas et Œttel :	18,55 kg. de sel à 3 pf.	55,95 pf
	6,64 H-heure à 5 pf.	33,20 »
	Total.	89,15 pf.

Kellner :	10,0 kg. de sel à 3 pf.	30,00 pf.
	9,95 H-heure à 5 pf.	49,75 »
	Total.	79,75 »

a) Force chère (5 pfennigs par H-heure) ; sel cher (3 marks les 100 kilogrammes).

Œttel : 9,40 pfennig = 11,8 % en plus.

b) Force bon marché (1 pfennig) ; sel bon marché (1,6 m.).

Haas et Œttel :	18,65 kg. de sel à 1,6 pf.	29,84 pf.
	6,64 H-heure à 1 pf.	6,64 »
	Total.	36,48 pf.
Kellner :	10,00 kg. de sel à 1,6 pf.	16,00 pf.
	9,95 H-heure à 1,0 pf.	9,95 »
	Total.	25,95 pf.

L'économie réalisée avec l'appareil Kellner serait, dans ce cas, très importante, 40 % environ.

c) Ce n'est que dans le cas anormal où la force serait très chère et le sel très bon marché que l'on aurait avantage à employer l'appareil Haas et Œttel, si l'on se base, je le répète, sur un mode de comparaison absolument erroné. Prenons, par exemple, la force à 5 pfennigs le H-heure et le sel à 1,6 m.

Haas et Œttel :	18,55 kg. de sel à 1,6 pf.	29,84 pf.
	6,54 H-heure à 5 pf.	33,20 »
	Total.	63,04 pf.
Kellner :	10,00 kg. de sel à 1,6 pf.	16,00 pf.
	9,95 H-heure à 5 pf.	49,75 »
	Total.	65,75 pf.

Si l'on effectue les mêmes calculs en admettant que, pour les deux types d'électrolyseurs, la solution ait la même teneur en sel, les résultats sont encore plus favorables à l'appareil Kellner. Mais cela nous mènerait trop loin et nous estimons avoir donné déjà des preuves suffisantes.

Nous en arrivons à un troisième point, au prix des appareils.

M. Œttel dit que son électrolyseur revient à 2 500 marks et que ce prix est notablement moins élevé que celui des appareils en platine. Logiquement on doit, en comparant les prix, faire entrer en ligne de compte le courant que supportent les appareils à concentration égale du liquide et à égale tension aux bornes.

Un électrolyseur Kellner normal prend 120 ampères sous une tension de 110 volts, la solution étant à 10 %. L'appareil Haas et Œttel, d'après les données de M. Œttel, prend 40 ampères, la solution étant à 10°Bé, soit un peu plus concentrée que la précédente. Indépendamment du fait que le rendement est meilleur avec l'électrolyseur Kellner, il faut, pour en remplacer un, employer trois appareils Haas et Œttel ; ces trois appareils coûteront 7 500 marks. La maison Siemens et Halske vend aux blanchisseries l'électrolyseur Kellner pour 120 ampères et 110 volts au prix de 6 500 marks.

Un modèle plus petit de cet appareil, pour 60 ampères et 110 vols se vend 4 200 marks, il faudrait 1,5 appareil Haas et Œttel pour lui être équivalent, le prix en serait de 3 750 marks. Encore une fois, nous ne tenons pas compte de la différence de rendement des deux types d'électrolyseurs. Où donc est cette notable différence de prix, si l'on remarque que l'électrolyseur Kellner à 6 500 marks renferme 820 grammes de platine.

Ce métal ne perd jamais sa valeur et un amortissement de 10 % est bien suffisant. Pour l'appareil Haas et Œttel, les prospectus envoyés prévoient un amortissement de 20 %, et quand on pense qu'il faut changer les charbons au moins deux fois par an (si l'appareil est bien mené), on ne trouve pas qu'ils le fixent trop haut.

Il résulte donc de ce que nous venons de dire que l'appareil Haas et Œttel n'est pas meilleur marché à installer, mais que, en cours de marche, il revient beaucoup plus cher que celui de Kellner.

J'ai terminé la tâche que je m'étais donnée en commençant cet article ; je donnerai maintenant encore quelques détails qui affirmeront la supériorité technique des électrolyseurs Kellner.

J'attendrai les résultats pratiques pour me prononcer sur le mode de circulation des liquides introduits dans l'appareil Haas et Œttel. Ce que je puis dire, d'après ma propre expérience, c'est que jamais, dans les nombreuses installations qui ont été faites, l'emploi de la pompe n'a été la cause d'ennuis. Les fabriques de papier et de cellulose, de même que celles qui traitent les textiles, ne manquent pas à ce point de transmissions qu'on trouve une difficulté quelconque dans le choix de l'emplacement d'un électrolyseur à cause de sa pompe.

Quant à l'emploi des électrodes en charbon, on connaît déjà beaucoup de résultats pratiques. Nous croyons que le charbon, employé dans l'électrolyseur Haas et Œttel, a subi une préparation spéciale, comme il le dit. Quiconque, cependant, s'est occupé de l'électrolyse des chlorures alcalins, soit pour préparer du chlore, des hypochlorites ou des chlorates, soit que les meilleures électrodes (charbon graphité électriquement, graphite de cornue) sont toujours plus ou moins attaquées. On ne peut donc empêcher qu'il y ait des particules de charbon en suspension dans le liquide, ni qu'il y ait une dépense

de charbon. M. Œttel concède bien ces deux points puisqu'il laisse déposer les solutions et renouvelle les électrodes au moins deux fois par an.

Cela élève naturellement les frais de production. De plus, les résultats indiqués par M. Œttel sont ceux d'un appareil neuf qui venait d'être installé, comme il le dit lui-même. D'autre part, il n'indique pas si la teneur en chlore de la solution a été déterminée au moment où celle-ci sortait de l'appareil ou après que le charbon en suspension se fut déposé. Je sais, par ma propre expérience, que les solutions, d'hypochlorite qui contiennent en suspension de la substance des électrodes et qui doivent en être séparées par filtration ou décantation, rétrogradent d'une façon notable avant d'être suffisamment purifiées pour qu'on les utilise. Ce n'est que la teneur de la solution prête pour l'emploi qui intéresse le consommateur. Ce n'est que celle-là qu'il faut prendre quand on veut comparer un appareil à charbon à un appareil à platine qui fournit un liquide absolument clair.

En outre, avec un nouvel appareil, la croûte calcaire n'a d'influence qu'à la longue. M. Œttel emploie le changement de pôles utilisé depuis longtemps déjà dans l'électrolyseur Kellner. Mais, il y a une grande différence, au point de vue de la perte de temps et de la sécurité des contacts, à manœuvrer, en une fraction de minute, le levier d'un interrupteur, ou à être forcé de défaire les jonctions, de sortir les électrodes terminales et de rétablir les contacts. Chacun sait que, lorsque les jonctions sont bien établies, on ne tient pas à les défaire. Ces détails paraissent accessoires pour les petits appareils de 10 à 20 H. employés dans les industries textiles. Ils ont une importance tout autre lorsqu'il s'agit de fabriques de cellulose où l'on emploie en moyenne 200 H. à fabriquer des hypochlorites. Là il faudrait employer 10 électrolyseurs Kellner grand modèle ou 20 ou 30 électrolyseurs Haas et Œttel. Il n'est plus si facile, alors, de changer, plusieurs fois par jour, 20 ou 30 paires d'électrodes.

Pour ces installations, on a affaire à des volumes considérables de liquide. On ne peut plus songer à enlever quantitativement la chaux par le carbonate de soude, indépendamment du fait qu'on ne peut pas purifier ainsi, à froid, toutes les sortes de sel. Kellner, et c'est à son avantage, a vu passer, grâce à son appareil, le blanchiment électrolytique des fabriques de papier aux industries textiles, c'est-à-dire d'une fabrication plus compliquée à une fabrication plus simple, en ce qui concerne la concurrence du chlorure de chaux. M. Œttel suit le chemin inverse. Il voit la possibilité d'introduire son électrolyseur dans les papeteries. Il y a, dans cette branche de l'industrie, en Amérique et en Europe, pour 1 200 H. d'installation en voie d'établissement par le procédé Kellner.

Enfin, si excellentes soient-elles, les électrodes en charbon donnent toujours naissance à de l'acide carbonique. On sait dans quelle mesure ce composé cause la rétrogradation du chlorure de chaux ; le même phénomène se produit avec l'hypochlorite. De plus, on ne peut créer de si petite installation que le liquide soit toujours immédiatement employé. Il est à regretter que M. Œttel ne nous donne pas de renseignements sur la stabilité des liquides préparés avec son appareil, en particulier, quand la température extérieure est un peu élevée. J'ai donné quelques indications à ce sujet, dans un article que j'ai déjà cité, et qui a paru dans la *Œsterreichische chemiker zeitung*.

Ces dernières considérations montrent que non seulement l'appareil Haas et Œttel n'est pas plus économique que celui de Kellner, mais encore que, même sous sa nouvelle forme, il présente divers défauts qui se feront sentir surtout dans les installations importantes.

Sur les appareils électrolytiques pour la fabrication des liquides de blanchiment.

Par **M. F. Œttel.**

(*Zeitschrift für elektrochemie*, VII, p. 449.)

Ceci est une réponse aux réflexions faites sous le même titre (1), par M. V. Engelhardt.

M. Engelhardt me reproche d'avoir comparé les appareils Kellner et Haas et Œttel d'une façon incompréhensible, en dépit du bon sens et sur des bases fausses. Il déclare que le premier appareil est alimenté avec une solution plus étendue que le second et prétend que j'ai omis un tableau d'expériences « dans un but facile à comprendre ». Cela revient à me reprocher d'avoir voulu tromper le lecteur et c'est une insinuation que je veux réfuter. Des deux tableaux relatifs à l'appareil Kellner, j'ai employé le plus favorable et non le plus mauvais.

Je ne mets nullement en doute que le rendement de l'appareil Kellner ne soit plus élevé si l'on se sert des solutions plus concentrées que j'ai employées ; mais comment faut-il comparer deux appareils de construction différente ? C'est évidemment en opérant avec chacun dans les conditions indiquées par l'inventeur. Or, l'appareil Kellner doit marcher avec une solution à 10 $^0/_0$ de sel et une densité de courant de 7 000 à 10 000 ampères mètre carré; mon appareil, avec une solution plus concentrée (170 grammes NaCl par litre) et une densité de courant de 1 000 ampères mètre carré. Si M. Engelhardt veut que la comparaison se fasse à concentration égale des solutions, je serais en droit de demander qu'on la fasse aussi à densités de courant égales et alors le résultat serait bien différent. Qu'on veuille bien se rappeler mes *Etudes sur la formation électrolytique des hypochlorites et des chlorates*. En employant une solution de chlorure de potassium à 20 $^0/_0$ (le chlorure de sodium se comporte de même), je n'ai jamais pu obtenir plus de 12,7 gr. de chlore au litre avec une densité de courant de 1 400 ampères mètre carré et des électrodes de platine.

Plus tard, M. Haber a montré qu'en augmentant la densité on pouvait atteindre une teneur en chlore plus élevée. Cela devrait suffire à montrer l'avantage énorme que donne, sur le mien, à l'appareil

(1) *Zeits. f. elek.*, VII, p. 390.

Kellner, sa densité de 10 000 ampères mètre carré. L'influence de la densité du courant dépasse infiniment, dans ce cas, celle de la concentration. Ce n'est pas tellement M. Engelhardt, c'est moi-même qui pourrais me plaindre de ce que la comparaison soit faite à mon désavantage.

Je n'ai pas seulement obtenu 14,3 gr. de chlore, comme cela est indiqué dans le tableau que j'ai donné ; j'en ai obtenu jusqu'à 18 grammes, sans modifier la concentration en sel de la solution et avec une dépense de force modérée. Ces résultats, obtenus sans platine et avec une densité de courant dix fois moindre que celle de Kellner, sont une preuve éclatante des progrès auxquels on est parvenu. Montrer ces progrès, montrer que mon appareil n'est nullement suranné, tel est le but de cet article.

L'emploi d'électrodes en platine présente assurément de grands avantages et les électrodes bipolaires de Kellner constituent une très habile solution de ce problème ; obtenir la plus haute densité de courant avec le minimum de platine, sans diminuer la solidité de l'appareil. Mais les sources de platine sont très restreintes. Sa substitution du charbon au platine doit toujours être cherchée ; et elle est possible, témoin la florissante industrie de la production électrolytique des alcalis.

L'emploi de mes charbons, surtout avec les nouveaux appareils, n'est pas si mauvais que veut le croire M. Engelhardt. La solution n'est que tout juste trouble ; les saletés qui proviennent du sel dénaturé sont beaucoup plus à craindre.

Il n'est, enfin, absolument pas prouvé que, lorsqu'on emploie des densités de courant excessivement élevées, le platine iridié ne soit pas attaqué. Les phénomènes de désagrégation des électrodes, qui se produisent avec ces densités, rendent même le contraire très vraisemblable.

Nous n'avons jamais observé de rétrogradation rapide, due aux particules de charbon, dans la teneur en chlore. Une solution à 14,5 gr. de chlore au litre en renfermait encore 12,45 gr. après cinq jours de repos Comme preuve de la pureté des solutions, je citerai ce fait que, dans une papeterie, elles sont envoyées, directement au sortir de l'électrolyseur, dans les cuves à papier à lettres ; on ne fait qu'en éliminer le pétrole surnageant.

En ce qui concerne les prix des deux appareils, M. Engelhardt force un peu les rapports réels. L'appareil double Kellner, dont j'ai donné la production dans le tableau III de mon précédent article, coûte $2 \times 6\,500 = 13\,000$ marks ; il produit, en 9 heures, 36,7 kil. de chlore. Mon appareil (tableau I) produit, dans le même espace de temps, 11,2 kil. de chlore. On obtiendrait le rendement précédent en employant $\frac{36{,}7}{11{,}2} = 3{,}28$ de mes appareils, cela représente une valeur de $3{,}28 \times 2\,500 = 8\,200$ marks.

En marchant 10 heures, trois de mes appareils, représentant une valeur de 7 500 marks, produiraient autant qu'un appareil double de Kellner coûtant 13 000 marks. N'est-il pas permis, en présence de ces chiffres, de parler d'une différence de prix.

La méthode de comparaison qu'emploie M. Engelhardt, en rapportant ses chiffres à la solution plus diluée dont il se sert, est aussi insoutenable que celle où je demanderais de tout rapporter à des densités de courants égales.

Il est superflu de dire que nous pourrions construire des appareils de plus grandes dimensions dès que le besoin s'en ferait sentir. De même, c'est le fait qu'on n'employait pas des solutions concentrées en chlore qui a pu faire croire que, dans mes derniers appareils, nous avons imité Kellner. Tant que cela a été le cas, je n'ai pas eu à utiliser mes observations sur la favorable influence d'une basse température ; je n'ai pas voulu compliquer absolument inutilement un appareil.

Quand on intervertit le courant, il n'est pas nécessaire de défaire les connexions, on ne fait qu'intervertir les électrodes terminales avec leurs connexions.

Passons maintenant au calcul du prix de revient du chlore. La concentration, indiquée par M. Engelhardt pour mon appareil, est trop élevée ; nous n'avons jamais dissous plus de 170 kilogrammes de sel par mètre cube. Comme j'ai pu m'en convaincre, la densité de cette solution n'est pas égale à 15° Bé, elle varie entre 14°,3 et 14°,6 suivant le sel. Il m'est échappé une inexactitude sur ce point et je la corrige ici. Les 840 litres de solution (tabl. I) contiennent ainsi 143 kilogrammes de sel et les 2 835 litres remplissant l'appareil Kellner (tab. III), 283,5 kilogrammes de sel. J'ai recalculé les prix du chlore d'après les essais relatés dans les tableaux I et III ; j'ai utilisé le prix de sel et de force indiqués par M. Engelhardt. J'ai précédé comme suit : j'ai additionné les prix du sel en solution et des H-heure employés et j'ai divisé ce total par le poids de chlore obtenu. Pour établir une comparaison tout à fait exacte, j'ai tracé une courbe en portant sur l'un des axes les prix ainsi obtenus et sur l'autre axe la concentration du liquide en chlore. Les prix arrondis, calculés pour diverses concentrations, sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Comme je l'ai déjà dit, la teneur de 14,3 gr. de chlore indiquée au tableau I n'est pas la teneur maximum à laquelle on puisse arriver avec notre appareil. J'ai donc le droit de tenir compte de solutions titrant plus de 10,5 gr. de chlore, mon appareil étant spécialement construit pour les fortes concentrations.

Grammes de chlore par litre	Sel 1,6 pf.. Force 1 pf.		Sel 1,6 pf.. Force 2 pf.		Sel 1,6 pf.. Force 3 pf.		Sel 3 pf.. Force 5 pf.	
	H. et O.	K.	H. et O.	K.	H. et O.	K.	H. et O.	K.
10	33	26	40	36	61	65	84	79
11	32	25	39	35	60	66	82	78
12	30	24	37	35	60	68	80	80
13	28	25	36	37	60	75	78	86
14	27	?	35	?	60	?	77	?

H et O. = appareil Hass et Œttes
K. = » Kellner.

L'appareil Kellner ne présente donc un grand avantage que lorsque la force est à très bas prix. Nous n'avons pas encore vu d'installation où la force ne revienne pas à plus de 1 pfennig par H-heure.

Pour arriver au prix minimum de 2 pfennigs, il faut des installations déjà passablement importantes ; ordinairement le prix est plus élevé. La dépense en énergie est donc plus considérable que la dépense en sel ; celui-ci se vend généralement, à 1,60 marcks les 100 kilogrammes, en Allemagne. Je ne tiendrai pas compte des amortissements ; il n'y a pas suffisamment longtemps que les appareils sont en marche ; d'après les observations qu'on a pu faire jusqu'ici, l'amortissement ne doit pas dépasser 10 °/₀ du prix de l'appareil. Ici, encore, les choses tournent un peu à mon avantage.

M. Engelhardt signale un cas où un appareil d'ancien modèle n'aurait pas donné le rendement indiqué. Je ne puis dire d'où cela provient sans avoir examiné l'électrolyseur ; mais je puis affirmer que, dans des cas analogues, nous sommes toujours arrivés à trouver le défaut et à y remédier. Nous n'avons jamais eu l'idée d'abandonner notre premier type d'appareil, mais nous nous sommes toujours efforcés de l'améliorer, ainsi que le nouveau modèle.

Il serait oiseux de continuer à discuter des mérites respectifs des électrolyseurs Kellner et Haas et Œttel ; la pratique en décidera.

Sur l'influence du chromate de potassium sur les phénomènes de polarisation de la cathode.

Par **M. E. Müller.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VII, p. 398.)

Un procédé pour la préparation électrolytique des chlorates, bromates et iodates alcalins a été publié dans la *Zeitschrift für Elektrochemie* (1900, p. 469). Il permet d'obtenir, dans l'électrolyse des sels alcalins haloïdes, un rendement de l'énergie électrique que l'on n'avait pas encore atteint.

L'importance de la découverte réside dans le fait qu'on ajoute aux sels haloïdes une petite proportion de chromate de potasse. On électrolyse ensuite de la façon ordinaire. On reconnaît l'influence de cet agent à ce que la réduction des composés oxygènes formés à l'anode, réduction qui présente une grande importance dans l'électrolyse des sels haloïdes en solution neutre, est considérablement diminuée. Pour le chlorure de sodium, par exemple, elle tombe de 55 °/₀ à 4 °/₀.

Longtemps après cette publication, parut un brevet de M. Imhoff. C. D. R. P. 110 505. Cl. 12) qui reconnaissait aussi l'action du chromate sur la réduction cathodique.

La demande de brevet date du 29 mars 1898 et confère à Imhoff la priorité de la découverte.

Avant de passer à la description des expériences que nous avons faites pour définir le mécanisme de cette action, nous passerons en revue quelques publications où l'on a tenté de l'expliquer.

M. Imhoff s'exprime comme suit : « Cette découverte est basée sur l'observation qu'on a faite que les chromates solubles, ajoutés en faible proportion à l'électrolyte, possèdent la propriété de provoquer, en quelque sorte mécaniquement, la séparation de l'hydrogène... » « Il ne se produit là, ce fait est à signaler, pas la moindre réduction du chromate alcalin, même à la longue. »

John Laudin (brevet suédois n° 8820 du 27 novembre 1897) a breveté une action analogue. On augmente le rendement en chlorate, dans l'électrolyse des chlorures alcalins, en ajoutant à la solution des combinaisons de métaux à valences multiples. Ces métaux peuvent ainsi former des composés à divers degrés d'oxydation ou de chloruration. Ces composés empêcheraient la réduction à la cathode parce qu'ils seraient eux-mêmes réduits par l'hydrogène (ou d'une autre façon) ; de même ils s'oxyderaient aussi à l'anode et favoriseraient la production de chlorate (Verhandl, der 15 Skand. Naturf. — Vers. p. 215). Parmi les combinaisons pouvant agir ainsi, on signale expressément l'acide chromique.

D'après le point de vue soutenu dans ce brevet, l'acide chromique jouerait un double rôle :

Il favoriserait l'oxydation en chlorate à l'anode et agirait, en quelque sorte, en transportant l'oxygène et, en outre, il diminuerait la réduction à la cathode de l'hypochlorite et du chlorate en se substituant à ces sels pour subir cette action.

En ce qui concerne ce dernier point, il ne peut s'agir que de l'hypochlorite, le chlorate n'est pas réduit par une cathode de platine [1]. Par contre, l'hypochlorite est un excellent dépolarisant. Si l'on veut détourner la réduction cathodique sur un autre dépolarisant, il faut que ce second composé soit, à ce point de vue, au moins aussi puissant que le premier et que le liquide en renferme une égale proportion. On ne peut comprendre ainsi qu'une très faible quantité de chromate empêche la réduction de l'hypochlorite.

Admettons un instant que le chromate ait la propriété d'être réduit en lieu et place de l'hypochlorite. La proportion de ce dernier ne varierait pas dans la solution, mais la quantité d'hydrogène employé devrait rester la même si on ajoute ou si on n'ajoute pas de chromate. Dans un cas, en effet, l'hydrogène serait employé à réduire le chromate, dans l'autre l'hypochlorite. En faisant l'étude analytique des gaz qui se dégagent, on arrive à un résultat tout différent. Dans l'électrolyse du chlorure de sodium, il se produit 54 °/₀ d'hydrogène en moins que dans un voltamètre en circuit ; la perte n'est plus que de 4 °/₀ quand le liquide est additionné de chromate. Ces faits excluent la seconde supposition de Laudin.

Sa première supposition, celle qui consiste à dire qu'il y a transport d'oxygène par l'intermédiaire de l'acide chromique, n'est pas si facile à prouver d'emblée. En analysant un mémoire un auteur (*Zeitz.*

(1) Förster. — *Zeits. f. Elek.*, IV, 386.

f. phys. chem., 33, n° 3) dit : « Ce qu'il y a de mieux, c'est d'envisager comme une action catalytique le rôle du chromate. »

J'ai aussi soutenu cette opinion. C'était bien le fait, établi chimiquement, que l'acide chromique favorise la transformation des hypochlorites en chlorate, qui m'avait incité à étudier l'électrolyse du chlorure de sodium additionné de chromate. Je partais du principe qu'il devait se former, à l'anode des ions $\overset{+}{Cr}O^4$ qui favoriseraient la formation de chlorate.

L'augmentation considérable de rendement obtenue ainsi favorisa d'abord cette supposition. Le fait que, bien qu'en très faible quantité, le chromate de potasse augmentait la proportion de chlorate ne lui était point contraire : on sait, en effet, que, pour les actions catalytiques, il suffit d'une très minime quantité de la substance catalysante.

Mais si l'action du chromate était catalytique, il faudrait que deux conditions fussent remplies, et ce n'est pas le cas : la quantité d'oxygène inutilisé et la quantité d'hypochlorite formé devraient être, en présence de chromate, plus faibles que sans ce composé.

L'action catalytique ne pourrait se prouver que par une utilisation plus complète de l'oxygène produit par l'électrolyse. Les faits sont en contradiction directe avec cette hypothèse. Au bout de 20 heures d'électrolyse d'une solution à 30 % de sel marin, on trouve, avec addition de chromate, 28,5 % d'oxygène non utilisé ; sans addition de chromate 12,4 % (1).

Comme nous l'avons dit, avec des cathodes de platine, il n'y a que l'hypochlorite qui se réduit, dans l'électrolyse des chlorures alcalins. En fait, comme le montre l'analyse des gaz, la réduction diminue de 50 % en présence de chromate. En attribuant à ce sel une action catalytique, cette décroissance de la réduction ne peut provenir que de ce que, grâce à lui, l'oxydation en chlorate, à l'anode, est si complète qu'il n'arrive que très peu d'hypochlorite à la cathode.

Les faits ne correspondent pas non plus à cette supposition. En électrolysant les chlorures alcalins additionnés de chromate, on obtient une teneur en hypochlorite à laquelle on ne pourrait parvenir autrement. Par addition de chromate, dans une électrolyse de durée telle que le titre en hypochlorite devenait à peu près constant, j'ai pu faire passer la quantité d'hypochlorite de 2,30 gr. à 3,52 gr. par litre (2).

Quiconque considérera un peu à fond les expériences que j'ai déjà publiées et les phénomènes auxquels donne lieu la présence du chromate, ne pourra lui attribuer une action catalytique.

Toutes les expériences concordent plutôt à faire supposer que le chromate empêche, d'une façon quelconque, la réduction à la cathode.

Aussi, j'avais déjà émis deux hypothèses comme conclusion de mon dernier travail sur ce sujet :

1° Il se peut qu'il se produise, sur la cathode, un revêtement très mince d'hydroxyde de chrôme. Cet enduit serait semblable à celui qui se forme dans l'électrolyse des sels de chaux (3) et empêche la réduction ; 2° Il se pourrait qu'il se forme un alliage de chrome avec le métal de la cathode.

Brochet (4), qui a étudié récemment ces phénomênes, pense qu'aucune de ces suppositions ne peut être fondée. Néanmoins, comme nous le montrerons, l'hypothèse de la production d'une sorte de diaphragme est en concordance avec tous les faits observés.

Passons maintenant à quelques remarques qui nous ont guidé dans le cours de nos recherches.

Quand on électrolyse une solution de sel marin additionnée de chromate de potasse entre deux électrodes de platine poli, on observe, si l'expérience a duré un temps suffisant, qu'en lumière réfléchie, la cathode a, par rapport à l'anode, une apparence jaune brun. Traite-t-on la cathode bien lavée par l'acide nitrique dilué, on peut déceler du chrome dans ce liquide.

J'ai employé comme cathode, dans l'électrolyse d'une solution de sel marin contenant du chromate, un petit morceau de chrome fixé à un fil de platine. Une fois l'expérience terminée, j'ai laissé la cuve à elle-même, la nuit durant. Le lendemain, le chrome était recouvert d'un enduit jaune d'or que l'eau bouillante ne pouvait enlever. Le même enduit s'était formé sur le fil de platine qui fixait le morceau de chrome.

M. Sonneborn a effectué, dans ce laboratoire, l'électrolyse du chromate de potasse avec une anode de platine et une cathode de plomb. Après l'expérience, le plomb était revêtu d'un enduit, jaune, quand la solution était faiblement acide, vert, quand elle était neutre ou faiblement alcaline.

Ces faits, par eux mêmes, rendaient très vraisemblable la séparation d'une faible quantité d'un composé de chrome sur la cathode.

Pour prouver la seconde hypothèse que j'avais faite, j'ai employé une cathode au chrome. Il s'agissait de savoir s'il se formait un alliage de ce métal à la cathode et si la décroissance de la réduction cathodique devait être attribuée à une propriété spécifique de ce métal. Nous avons rencontré quelques difficultés en instituant ces expériences ; il est difficile d'employer du chrome comme cathode. Si l'on avait entouré le métal d'un fil de platine, les résultats eussent pu prêter à la critique.

On s'y prit comme il suit : On plaça un morceau de chrome, dû à l'amabilité de M. Goldschmidt, à Essen, au fond d'un petit verre qu'on pouvait fermer hermétiquement avec un bouchon de caoutchouc. A travers celui-ci, on fit pénétrer un fil de cuivre un peu gros qu'on appuya fortement contre le chrome. Dans le bouchon, était encore fixé un tube de verre, où était soudé un fil de platine terminé par une anode de même métal (2 × 5 centimètres), et un tube pour le dégagement des gaz.

Les tableaux suivants donnent les résultats obtenus avec des solutions saturées d'iodate de soude, faiblement alcalines ou faiblement acides, additionnées ou non de chromate. Les expériences ont été effectuées à la température de la chambre.

---

(1) *Zeits. f. Elek*, V. 470. Exp. I et III. V. aussi Brochet. *Bull. soc. chim.*, IIIe série, 23, 196.
(2) *Ibid.*
(3) *Zeits. f. Elek.*, 1898, n° 20. — (4) *Loc. cit.*

Le vase était rempli de telle sorte que le cuivre n'était pas en contact avec le liquide. L'intensité du courant était de 0,6 amp., la tension aux bornes de l'appareil de 8 volts, à cause de la faible solubilité de l'iodate.

Il résulte de ces expériences que le chrome, en tant que métal, n'est pas susceptible d'entraver la réduction et que les phénomènes observés lors de l'addition de chromate ne doivent pas être attribués à une action spécifique du métal.

Expériences 1 a 4

Solution : 25 centimètres cubes d'une solution saturée de $NaIO^3$ + 1 centimètre cube H^2SO^4. N. 0,6 amp. 8 v.

Numéro de l'expérience	Prise de gaz au bout de minutes	Hydrogène dégagé (centimètre cube) dans le voltamètre	dans la cuve d'électrolyse	Réduction %
1	15	42,7	33,0	22,7
	45	56,7	44,5	21,5
Solution : 25 centimètres cubes d'une solution saturée de $NaIO^3$, 0,1 gr. K^2CrO^4 + 1 centimètre cube H^2SO^4. N.				
2	30	37,0	32,2	12,9
	60	42,2	37,3	11,6
Solution : 25 centimètres cubes d'une solution saturée de $NaIO^3$ + 1 centimètre cube KOH. N. 0,7 amp. 8 v.				
3	40	47,8	35,5	21,6
Solution : 25 centimètres cubes d'une solution saturée de $NaIO^3$, 0,1 gr. K^2CrO^4 + 1 centimètre cube KOH. N. 0,7 amp. 8 v.				
4	30	43,1	39,3	8,8
	60	41,7	37,1	11,0

Il ne reste donc qu'à supposer que l'action du chromate est due à la formation d'une sorte de diaphragme, hypothèse que les expériences que nous avons signalées rendent très vraisemblable.

Pour apporter une preuve irréfutable en faveur de cette conception, j'entrepris de mesurer le potentiel de décharge à la cathode des trois solutions suivantes :

(1) Solution $\frac{1}{20}$ N en $NaIO^3$ et 0,01 N en KOH

(2) Solution $\frac{1}{20}$ N en K^2CrO^4 et 0,01 N en KOH

(3) Solution $\frac{1}{20}$ N en $NaIO^3$, $\frac{1}{20}$ N en K^2CrO^4 et 0,01 N en KOH.

Le couple

Pt. platiné H 0.01 N. KOH | 0,01 KOH, $\frac{1}{20}$ N HIO^3 Pt. platiné

possède une force électromotrice de 0,934 volts ;
et le couple

Pt. platine H 0,01 N. KOH | 0,01 N KOH, $\frac{1}{20}$ N K^2CrO^4 Pt. platiné

une force électromotrice de 0,908 volts.

D'après cela, KIO^3 semble être un dépolarisant plus énergique que $K^2C_2O^4$. Si l'on part de l'hypothèse assez vraisemblable que le dépolarisant le plus énergique est aussi le plus facile à réduire, on devrait s'attendre à ce que l'iodate soit réduit à un potentiel plus élevé, mais que la tension de réduction des deux solutions ne soit pas très différente.

Les faits ne confirment pas cette façon de voir.

Le courant commence à passer, dans la solution de chromate à + 0,45 volt abs. environ ; en même temps, il se dégage de l'hydrogène. Dans la solution d'iodate, le courant commence à passer à ± 0,0 volt abs. Il semble donc que le chromate n'est pas réduit. Cela n'est pas étonnant si l'on admet que des traces d'oxyde de chrome, en se déposant à la cathode, puissent fonctionner comme un diaphragme arrêtant la réduction. Il y aura, au début, réduction excessivement minime, mais le mince revêtement formé par l'oxyde empêchera, soit une réduction ultérieure, soit une formation d'oxyde de chrome en plus grande quantité.

La marche du phénomène du passage du courant à travers les solutions est très intéressante et très probante sur ce point.

On remarque, avec un mélange en parties égales de solutions de chromate et d'iodate, un commencement de passage du courant aux environs du potentiel correspondant à une réduction observable de l'iodate. L'intensité n'augmente plus, quand on fait croître la tension, puis diminue, pour croître de nouveau rapidement au potentiel correspondant à la décharge des ions $\overset{+}{H}$.

Ce fait caractéristique s'explique de la façon suivante : L'iodate de potassium étant un dépolarisant plus énergique que le chromate, il est réduit avant celui-ci. Tant qu'on n'a pas encore atteint le potentiel de dépolarisation du chromate et qu'on a dépassé celui de l'iodate, il n'y a que ce dernier composé qui soit réduit. Tant que le potentiel de la cathode oscille entre ces deux valeurs, il ne peut pas se former de pellicule d'oxyde de chrome et rien n'empêche la réduction de l'iodate. Dès que le potentiel de dépolarisation du chromate est dépassé, ce sel est réduit, il se forme une pellicule d'oxyde et il y a cessation de la réduction de l'iodate. Si l'intensité du courant n'augmente pas, c'est probablement que la vitesse de transformation de CrO^3 en Cr^2O^3 est faible, la pellicule d'oxyde n'atteint pas d'emblée une épaisseur suffisante pour arrêter toute réduction. Ce n'est qu'à partir du potentiel + 0,2 volt abs. que l'intensité décroît.

Si l'on fait décroître le potentiel depuis la valeur qui correspond à la décharge des ions $\overset{+}{H}$, l'intensité du courant ne repasse pas par les valeurs qu'elle avait prises lorsqu'on faisait croître le potentiel. L'intensité reste excessivement faible et constante ; c'est que la pellicule, une fois formée, a acquis une certaine consistance. La différence dans la marche du phénomène, lorsqu'on fait croître ou lorsqu'on fait décroître la force électro-motrice, provient donc de ce que dans le premier cas il se forme, dans le second il existe déjà une pellicule formant diaphragme.

Ces expériences ne laissent aucun doute sur le fait que les troubles produits dans la dépolarisation par le chromate sont bien dûs à une combinaison chromée, se déposant sur la cathode à un certain potentiel.

En tous cas, cela ne prouve pas forcément que le chromate ne puisse avoir une influence catalytique sur les phénomènes anodiques d'oxydation. Cette hypothèse passe, en tous cas, au second plan en présence de cette explication des conditions si curieuses d'électrolyse des sels haloïdes causées par une faible addition de chromate.

Conformément à cette conception, nous avons vu qu'on pouvait ainsi atteindre une teneur en hypochlorite très élevée quand on applique ce procédé à l'électrolyse des chlorures alcalins. En outre, ce qu'on n'est nullement en droit d'attendre s'il se produit une action catalytique, il y a un dégagement d'oxygène inutilisé plus abondant que dans le cas simple. Or, quelle action catalytique attribuer au chromate sinon une utilisation plus complète de l'oxygène électrolysé.

Nous avons entrepris des expériences dans lesquelles l'influence du chromate est manifeste, mais desquelles aussi il nous semble que toute action catalytique à l'anode est exclue. En effet, il ne se produit de modification qu'à la cathode (Exp. 5 à 7).

Expérience n° 1	Prise de gaz au bout de minutes	cm³ H² dégagé dans le voltamètre	cm³ H² dégagé dans la cuve d'électrolyse	Réduction °/₀	Observations
5 Sans chromate	15	41,2	15,5	62,7	Forte coloration brune due à l'iode libéré à l'anode.
	30	41,5	18,7	54,8	
	45	44,8	23,2	48,2	
6 + 0,1 gr. chromate	15	40,6	38,2	5,9	Très faible séparation d'iode.
	30	39,2	37,2	5,1	
	60	38,7	37,2	3,8	$D_A = D_C = 0,2$ a.
	90	36,8	35,8	2,7	$D_A = D_C = 0,3$ a. odeur d'ozone.
7 Sans chromate	15	50,9	33,6	33,8	Cathode ayant servi à l'électrolyse d'une sol. K^2CrO^4.
	45	43,6	31,7	27,3	

On ne serait pas en droit de parler ici d'action catalytique à l'anode. La formation électrolytique de périodate n'a, en effet, malgré de nombreux essais dirigés dans ce sens par divers auteurs et par moi-même, jamais été observée. Néanmoins, là aussi l'influence du chromate sur la marche du phénomène est considérable. Dans l'expérience 6 la réduction est de 60 °/₀ inférieure à ce qu'elle était dans l'expérience 5.

Dans l'expérience 7, on a employé comme cathode une lame de platine qui avait déjà servi, dans l'électrolyse d'une solution neutre de chromate, comme cathode ; avant de l'employer pour électrolyser la solution d'iodate non additionnée de chromate, on l'a lavée, une heure durant, à l'eau courante. Dans ce dernier cas on a aussi observé que la réduction était notablement plus faible, néanmoins il ne s'est pas produit de coloration jaune du liquide.

Dans les expériences 5 à 7 l'électrolyte était une solution saturée d'iodate renfermant en outre 10 grammes Na^2SO^4,10 *aq.* par 100 centimètres cubes. L'anode et la cathode étaient formées par deux lames polies de platine de 2 × 5 centimètres. Sauf indication contraire, la densité de courant, à l'anode et à la cathode, était de 0,1 ampère-centimètre carré.

Les expériences qui suivent (8 et 9) ont été effectuées avec les mêmes électrodes, la même densité de courant et une solution normale de salpêtre. Les nitrates alcalins, eux non plus, ne sont pas modifiés

à l'anode, il ne peut donc y avoir d'action catalytique. Mais, dans ce cas aussi une addition de chromate fait que la réduction diminue dans le rapport de 4 à 1.

Comme dans les expériences précédentes, on a employé 100 centimètres cubes de solution.

Expérience n°	Prise de gaz au bout de minutes	Centimètre cube H^2 dégagé		Réduction °/0
		dans le voltamètre	dans la cuve d'électrolyse	
8 sans chromate	120	40,0	9,4	76,5
	240	40,5	10,0	75,3
9 + 0,1 gr. K^2CrO^4	90	52,2	41,7	19,2
	330	40,0	32,2	19,5

Je crois que ces essais suffisent pour démontrer que l'action du chromate est due à la formation d'une pellicule et pour rendre plus qu'invraisemblable la possibilité d'une action catalytique.

Il nous reste encore à étudier comment cette pellicule peut entraver la réduction. On le comprendra facilement si l'on remarque que, pour que le dépolarisant soit réduit, il faut qu'il soit en contact avec le métal de la cathode. Cela devient très difficile s'il se forme une combinaison peu soluble sur l'électrode. Il ne peut plus y avoir, à la cathode, réaction qu'entre les ions qui y sont transportés. Dans le cas que nous étudions, ce sont les ions, métal alcalin et hydrogène. L'oxygène dépolarisant est, en partie, contenu dans les anions qui, sous l'influence du courant électrique, s'éloignent de la cathode et, en partie, dans les molécules non dissociées dont la diffusion jusqu'à la cathode est gênée par la pellicule même.

En ce qui concerne la composition de la pellicule, il est vraisemblable (1) qu'en solution acide ou dans les solutions où se trouve une substance oxydante, elle est formée de chromate d'oxyde de chrome, sinon d'oxyde de chrome.

J'ai émis un doute à ce sujet parce que, dans l'électrolyse des chlorures alcalins, il se forme de l'hypochlorite et que l'oxyde de chrome, en présence de ce sel, s'oxyde complètement et rapidement en acide chromique.

De même, mais moins rapidement, le chromate d'oxyde de chrome se transforme, dans ces conditions, en acide chromique.

Comme l'hypochlorite est toujours en forte proportion à la cathode et comme, autrement, il ne pourrait ne pas être réduit, on ne peut comprendre, sans autre, comment les combinaisons de chrome subsistent néanmoins.

On peut se demander s'il faut se baser sur l'hypothèse que la réaction

$$Cr^2O^3 + KOCl = CrO^4 + KCl$$

ait une très faible vitesse.

Les considérations suivantes peuvent, peut-être, servir à élucider ce point. Dans l'électrolyse d'une solution neutre de chlorure alcalin additionnée de chromate, il se forme tout d'abord une pellicule d'oxyde de chrome stable tant qu'il n'y a pas d'hypochlorite aux environs de la cathode. Lorsqu'il s'en produit, la couche externe de la pellicule se transforme en Cr^2O^3. Ce composé se combine instantanément à l'oxyde sous-jacent pour former du chromate d'oxyde de chrome peu soluble. Et la pellicule a ses molécules orientées de telle sorte que la partie CrO^3 est en contact avec le liquide et la partie Cr^2O^3, en contact avec la cathode. L'hypochlorite venant de l'anode ne peut oxyder davantage le composé CrO^3 et l'oxyde de chrome fixé sur la cathode ne peut être réduit.

L'essentiel est que l'acide chromique formé par l'hypochlorite à partir de l'oxyde primitif se combine aussitôt à celui ci pour former une combinaison peu soluble. Si ce n'était pas le cas, l'acide chromique formé entrerait continuellement en solution, l'oxyde de chrome serait continuellement transformé en acide et ce composé ne repasserait à l'état d'oxyde que par réduction cathodique. Mais alors, tout l'avantage du chromate disparaîtrait. Il est indifférent, au point de vue du rendement, que ce soit l'hypochlorite qui soit directement réduit ou bien que l'hypochlorite oxyde un autre composé qui se réduise ensuite.

L'électrolyse en présence de chromate représente donc le procédé à diaphragme le plus parfait qu'on puisse se représenter.

(1) Remarquons à ce sujet que la solution ne doit pas avoir une teneur en acide trop élevée pour que le chromate conserve son action J'ai remarqué récemment que, lorsque le liquide est chaud, de faibles quantités d'acide réduisent à rien cette action. C'est probablement là qu'il faut chercher le motif pour lequel l'action du chromate n'est pas durable dans l'électrolyse industrielle des chlorures alcalins (Le Blanc). Le sel employé contient des sels calcaires. Le dépôt de chaux produit par l'électrolyse rend la solution acide; de plus, celle-ci s'échauffe notablement. Si donc on veut conserver, dans les installations industrielles, l'influence du chromate, il faut veiller à ce que le bain reste, le plus possible, neutre.

TANNERIE

Contribution à l'analyse de l'acide gallotannique

Par **M. A. Heinemann.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*).

Pendant bien longtemps, l'analyse du tanin était uniquement au service de l'industrie des cuirs, ce qui est tout naturel, vu le grand nombre de matières tannantes utilisées pour la préparation du cuir. D'un autre côté, cette circonstance avait déterminé une certaine uniformité des procédés analytiques, de sorte que la détermination de la teneur en tanin vrai, au point de vue d'autres industries, a été rendue bien difficile, sous certains rapports.

C'est pourquoi, il ne sera pas inutile d'examiner le dosage du tanin, au point de vue d'industries autres que l'industrie des cuirs.

Le mot tanin ne signifie plus, comme naguère, un corps bien déterminé, mais il est devenu, peu à peu, le nom de tout un groupe de substances les plus diverses, et n'a plus, à l'heure actuelle, qu'une importance rétrospective.

Aussi serait-il beaucoup plus pratique de subdiviser l'analyse des tanins, ou des tannoïdes, comme les appelle Kunz-Krause, en trois classes principales, savoir :

1° Tannoïdes tannants ;
2° Tannoïdes mordants ;
3° Tannoïdes colorants.

Il est clair que le même tannoïde ne produit pas le même effet, suivant qu'il est employé au tannage, au mordançage ou à la teinture. C'est ainsi qu'un tannoïde difficilement soluble constitue un bon mordant, mais il se précipitera, sous forme de résidu insoluble, dans le jus tannique, et sera tout à fait impropre à la fabrication d'une encre gallotannique, dont toutes les parties constitutives doivent se dissoudre sans difficulté, même à froid. Il est vrai que tout ce qui tanne est du tanin, pour le tanneur, et tout ce qui mord, l'est pour le teinturier, mais l'acide gallique, impureté du tanin, est sans valeur aucune pour le tanneur et le teinturier, tandis qu'il joue un rôle de la plus haute importance dans la fabrication des encres.

Dans cette étude, je me bornerai exclusivement à l'acide gallotannique. Sous ce nom, je comprends les combinaisons provenant de noix de galle ou de sumac et donnant les réactions ordinaires du tanin : solubilité, en toutes proportions, dans l'alcool et l'eau chaude, coloration bleu noir avec les sels ferriques, précipitation par la gélatine, l'albumine, la peau animale, les alcaloïdes, les colorants basiques, etc. Les acides polygalliques satisfont à ces conditions. Au point de vue analytique, je ne m'occuperai que de l'absorption du tanin par la poudre de peau.

Certains auteurs, comme Kathreiner (1), V. Schrœder (2) et d'autres, ont prouvé que la plupart des innombrables méthodes proposées sont tout à fait impraticables, mais finalement ils sont toujours revenus au procédé en question (poudre de peau). A mon avis, aucune autre méthode ne peut entrer ici en ligne de compte, si ce n'est, peut-être, la méthode de Vignon qui remplace la poudre de peau par la soie décreusée. Le principal avantage de cette nouvelle méthode, bien digne d'attention, est qu'elle permet de se renseigner directement, par la couleur de la soie tannée, sur la nuance qu'est susceptible de donner le tanin examiné. La présente notice a été provoquée, en tout premier lieu, par un échantillon de tanin, dont l'analyse avait donné lieu à des observations qui, autant que je sais, n'avaient jamais été signalées jusqu'à présent.

Le tanin en question a été dissous dans l'eau et dosé par la méthode titrimétrique de V. Schrœder-Loewenthal. Le dosage avait donné 74,7 % de tanin, résultat qui n'était point en accord avec la valeur réelle de ce tanin. Et, en maintenant la solution en ébullition prolongée, 2 heures environ, la teneur en tanin s'est élevée à 81,5 %. Comme cette opération est toujours accompagnée d'une destruction plus ou moins forte de tanin, on peut estimer l'inversion réelle à 8-9 % environ. Je reviendrai, dans la suite, sur le côté théorique de cette observation ; pour le moment, il suffit de constater qu'un échantillon donné de tanin ne peut être analysé par la méthode V. Schrœder-Loewenthal. Il est clair qu'un dosage pondéral conduirait, dans ce cas, plus sûrement au but, pour autant que le corps, ayant échappé au dosage avant l'inversion, soit absorbé par la poudre de peau. Ma manière de voir a été pleinement confirmée.

N° 1. Tanin ZA renferme :

Par titrage, après inversion	82,20 %
Par pesée	84,56 »

Ce résultat m'avait entièrement satisfait, attendu qu'il est impossible d'obtenir, dans les circonstancse données, une concordance absolue. Il a été déjà dit plus haut qu'une certaine quantité de tanin a été

(1) *Dingl. polyt. Journ.*, 227, 481.
(2) *Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitischen Methode der Gerbstoffbestimmung.*

probablement détruite par l'opération de l'inversion, et il n'est pas invraisemblable que la méthode gravimétrique, comparée à la méthode titrimétrique, peut être entachée d'erreurs, vu qu'elle nécessite des liqueurs plus concentrées.

Il m'a paru intéressant d'examiner d'autres tanins par ces méthodes, pour savoir laquelle des deux mérite le plus de confiance, pour l'analyse de l'acide gallotannique. Mais avant de procéder à la description des essais que j'ai faits, je crois qu'il est utile de passer en revue les réactifs nécessaires et les sources d'erreurs des deux méthodes.

Réactifs. — Les solutions de tanin à examiner renferment toujours environ 2 grammes de matière par litre. La poudre de peau, traitée d'après les indications de V. Schrœder, est sans action sur le permanganate. La solution d'indigo a une concentration de 2,5 : 1 000, celle de permanganate de 1 : 1 000. Le permanganate était ajouté de la manière suivante : 1 centimètre cube toutes les secondes, jusqu'au virage de la teinte au vert, et 2-4 gouttes à la fois à partir de ce moment, jusqu'au terme du titrage.

La poudre de peau dont je m'étais servi a été purifiée, à plusieurs reprises, et constituait finalement un produit bien blanc, floconneux, ne renfermant que 6,9 $^0/_0$ d'eau. De plus, l'eau n'en dissolvait, après un contact de 48 heures (4 grammes de peau + 100 centimètres cubes d'eau), qu'une quantité de matière inférieure à 0,001 gr.

Il faut s'assurer toujours, après l'opération de l'absorption, si la solution renferme encore du tanin, ou bien si elle contient déjà de la peau dissoute, et j'emploie, dans ce but, une solution de gélatine à 1 $^0/_0$, additionnée de 1 centimètre cube d'acide phénique. Cette solution est très stable et décèle avec certitude la présence de 1 partie de tanin dans 50 000 parties de liquide.

Sources d'erreurs. — G = méthode gravimétrique, T = méthode titrimétrique.

1. Teneur en eau de la poudre de peau.

G. 4 grammes de poudre de peau, contenant 93,1 $^0/_0$ de substance sèche, donnent lieu, avec 100 centimètres cubes de solution, à une erreur inférieure à 0,3 $^0/_0$ (+ tanin). Il faut noter que l'eau que contient la poudre de peau n'est pas uniquement constituée par de l'eau hygroscopique.

T. 3 grammes de poudre de peau lavée, contenant 50 $^0/_0$ d'eau, avaient déterminé une erreur pouvant atteindre 1-2 $^0/_0$, mais oscillant toujours entre 0,1 et 0,2 $^0/_0$, erreur inévitable dans les titrations.

2. Absorption défectueuse du tanin. G. L'erreur ne dépasse pas 0,2 $^0/_0$ (— tanin). T. L'excès de poudre de peau (3 : 0,1) est tel, que cette cause d'erreurs n'entre pas ici en ligne de compte.

3. Précipitation de substances tenues en solution par le tanin (matières colorantes, acide gallique) et difficilement solubles, après élimination du tanin. G. Cette erreur (+) est partiellement indéterminable. Elle se manifestera, d'une manière plus prononcée, en solution concentrée qu'en solution diluée.

T. C'est pourquoi cette erreur est ici beaucoup moindre que dans le cas précédent.

4. Absorption de non-tanins par la poudre de peau. G. Erreur + pour le tanin. T. Le grand excès de poudre de peau (30 : 1) cause de grandes erreurs, que l'on pourrait éviter en opérant l'absorption en solution plus concentrée (1 : 100), et diluant (1 : 500) au moment du titrage.

5. Peau dissoute. G. Erreur tout à fait négligeable qui, le plus souvent, ne se manifeste même pas. T. Sans importance, ne consommant pas de permanganate.

6. Décomposition du tanin. Dans les deux cas, cette erreur peut être évitée, en prenant certaines précautions. Dans tous les cas, il ne faut pas prolonger inutilement l'opération (erreur — pour le tanin).

7. Emploi de quantités de matières trop faibles.

Ce sont les causes d'erreurs 3 et 4 qui sont les plus grandes, et, pour les réduire au minimum, il importe de rechercher la concentration la plus convenable : 3 est en raison directe de la concentration, 4 est en raison inverse.

J'avais soumis à l'examen une infusion de galles d'Alep, assez impures et très riches en acide gallique. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant. Les quantités de poudre de peau ajoutées en premier lieu sont indiquées par le premier chiffre ; les chiffres suivants désignent les additions ultérieures (+). Les résultats sont donc très médiocres et prouvent que :

1° Il n'y a pas de concordance entre la méthode gravimétrique et la méthode titrimétrique ;

2° Les dosages gravimétriques ne sont point concordants entre eux, ce qui montre qu'il ne faut pas exagérer la concentration. La limite devra être située entre 1 et 1,5 : 100 ;

3° Tout le tanin ayant été éliminé, ce sont les résultats les plus bas qui sont les plus probables, c'est-à-dire précisément ceux qui s'éloignent le plus de la méthode titrimétrique (jusqu'à 17 $^0/_0$).

N°	Résidu laissé par centimètre cube	Poudre de peau employée	Tanin		Observations
			Par pesée $^0/_0$	Par titrage $^0/_0$	
2	2,48	5,7 + 1,4 + 0,7	76,40	87,00	3 jours
3	2,61	4 + 1	75,25	87,00	3 »
4	1,74	4 + 1	71,64	87,00	2 »
5	0,87	4	69,89	87,00	1 jour
6	2,6	4 + 1	70,00	87,00	6 heures ; filtrat trouble
7	N° 6	4 + 1 + 1	73,17	87,00	filtrat clair

J'ai fait alors, pour avoir un nombre de données analytiques plus grand à ma disposition, une nouvelle série de dosages, dont les résultats sont réunis dans le tableau ci-dessous.

N°	Substance	Résidu sec dans 100 centimètres cubes	Poudre de peau	Tanin		Acide gallique
				Par pesée °/₀	Par titrage °/₀	
8	Galles vertes . . .	1,43	4 + 1	83,01	90,07	beaucoup
9	Galles bleues . . .	1,49	4 + 1	82,47	90,08	»
10	» de Chine . .	1,38	4 + 1	83,33	81,55 (10-11)	très peu
11	» » . .	1,02	3	81,37		»
12	Tanin Ph	1,38	4 + 1	88,56	94,06 (12-13)	assez bien
13	» »	0,9	3	86,68		»
14	» X	1,47	4	75,45	76,52 après inversion	pas
15	» ZB	0,96	4	82,06	79.35	»

Les essais 8-15 ont été faits avec des extraits fraîchement préparés (20 grammes : 1 000).

Conclusions. — 1. A l'exception du n° 15, les résultats obtenus par voie gravimétrique sont plus bas que ceux que fournit la voie titrimétrique. Il est donc probable que l'analyse par pesée est plus exacte ;

2. Le n° 15 occupe une place spéciale. C'est un tanin entièrement privé d'acide gallique et dérivé probablement de sumac, par extraction avec de l'huile de fusel (brevet américain 510132). Il ne renferme que des impuretés aisément solubles qui ne sont guère attaquées par le permanganate.

3. Les différences entre les deux méthodes ne peuvent être déterminées que par la présence de substances éminemment réductrices. Ce fait s'explique de la manière suivante : supposons qu'un tanin du commerce contienne : x °/₀ de tanin ; y °/₀ de matières absorbables par la poudre de peau, mais sans action sur le permanganate ; z °/₀ de matières absorbables par la poudre de peau, réduisant le permanganate *a*) plus fortement, *b*) plus faiblement que le tanin ; $100 - (x + y + z)$ °/₀ de matières non absorbables par la poudre de peau.

Dès lors, le tanin renferme

$x + y + z$ °/₀ de tanin, par la méthode gravimétrique,
$x + z$ °/₀ de tanin, par la méthode titrimétrique,

C'est-à-dire que l'absorption de non-tanins détermine, toutes choses égales d'ailleurs, des résultats plus élevés, avec la méthode gravimétrique qu'avec la méthode titrimétrique.

Or, en réalité, il n'en est jamais ainsi et la cause principale des différences doit être due à :

A. L'influence du fort excès de poudre de peau (30 : 1), nécessaire pour le dosage titrimétrique, excès qui peut retenir, le cas échéant, en même temps que le tanin, une grande proportion de matières réduisant le permanganate ;

B. La consommation plus grande de permanganate, par ces matières absorbées, en comparaison de quantités équivalentes de tanin ;

3. Les différences entre les deux méthodes sont sensiblement en raison directe des quantités d'acide gallique en présence.

Influence de l'acide gallique sur l'analyse du tanin

On sait depuis longtemps que la présence d'acide gallique entrave, dans une certaine mesure, le dosage du tanin, et il m'a paru intéressant d'étudier de plus près ce facteur. Je me suis servi, dans ce but, d'acide gallique à 90,3 °/₀ de substance sèche, soigneusement recristallisé, seul et en mélange avec du tanin chimiquement pur à 90,2 °/₀ de substance sèche. Tout d'abord, j'avais titré une solution d'acide gallique (1,500 gr.) au permanganate, par la méthode V. Schrœder-Lœwenthal, en laissant de côté évidemment, le traitement à la poudre de peau. J'ai été ainsi à même de constater que 1 gramme d'acide gallique consomme la même quantité de permanganate que 1,505 gr. de tanin sec, ce qui permet de prévoir que l'absorption de 1 °/₀ d'acide détermine, pour la méthode titrimétrique, une erreur de 1,5 °/₀ de tanin. Les essais faits sont réunis dans le tableau suivant :

N°	Substance séchée à l'air	Tanin		Calculé °/₀	Observations
		Par pesée 1 gr. 100 cc. + 3 gr. poudre de peau °/₀	Par titrage 1 gr. 500 c. cubes °/₀		
16	1 gramme tanin	94,12 + 0	94,54 + 1,42	94,12	Filtrat exempt de tanin et de peau, dans le dosage pondéral. Présence de peau dans l'analyse titrimétrique.
17	0,85 gramme tanin 0,15 gr. acide gallique	82,86 + 2,86	101,3 + 21,03	80,00	Filtrat un peu trouble.
18	0,07 gramme tanin 0,03 gr. acide gallique	70,96 + 5,09	104,1 + 38,23	65,87	Filtrat trouble.

Conclusions. — 1. Les résultats titrimétriques n'ont aucune valeur et confirment ma supposition. La méthode ne peut être employée au dosage du tanin, en solutions riches en acide gallique ;

2. Chaque unité $^0/_0$ d'acide gallique augmente la teneur en tanin de :

Par pesée $^0/_0$	Par titrage $^0/_0$	
0,19	1,42	pour les substances en contenant < 15 $^0/_0$
0,17	1,27	» » » < 30 »
0,18	1,35	en moyenne.

3. L'analyse gravimétrique donne, dans ce cas, des résultats satisfaisants, du moins aussi longtemps que la teneur en acide gallique ne dépasse pas 5-10 $^0/_0$;

4. Il semble qu'un fort excès de poudre de peau, en liqueurs diluées, absorbe la presque totalité de l'acide gallique.

D'autre part, les essais suivants :

N°	Poudre de peau grammes	Tanin — Par pesée $^0/_0$	Tanin — Par titrage $^0/_0$	Filtration après l'action de la poudre de peau	Observations
19	5	69,29		Clair ; présence de poudre de peau.	
20	4	70,36	82,87	Légèrement opalin, faible quantité de poudre de peau.	Erreur déterminée manifestement par la présence de peau dissoute.
21	3	70,26		Très faible réaction de poudre de peau.	

montrent que :

1. 3 grammes de poudre de peau semblent être nécessaires, mais aussi suffisants, pour absorber 1 gramme de tanin dissous dans 100 centimètres cubes. A comparer, à ce sujet, l'analyse n° 16 ;

2. La coloration légèrement opalescente du filtrat 21 n'a aucune influence fâcheuse, des mélanges de tanin et d'acide gallique chimiquement purs donnent parfois également des filtrats troubles. Il est vraisemblable que, en présence d'acide gallique, un filtrat tout à fait clair ne peut être obtenu que par un fort excès de poudre de peau, ce qui doit être évité (comparer les analyses 6 et 7, 12, 13) ;

3. En outre, un excès de poudre de peau est encore nuisible, parce que des quantités appréciables, quoique minimes, s'en dissolvent et ne prennent plus part à la fixation du tanin. Dès lors, la méthode peut être établie de la manière suivante : une solution de tanin, à 1-1, 5 $^0/_0$ est soumise à l'action de 3 grammes de poudre de peau purifiée, et fréquemment agitée, abandonnée au repos, pendant 14-16 heures. On filtre alors sur du papier, et on détermine, dans une partie mesurée de solution, la proportion des non-tanins. La différence avec la solution primitive permet d'évaluer la quantité de tanin en présence.

Il ne reste plus qu'à examiner deux modifications des deux méthodes dont il a été question.

1. *Méthode de Weiss-Eitner-Simand* (1). — Ces auteurs filtrent la solution tannique sur une couche épaisse de poudre de peau, ou bien ils cherchent à déterminer l'absorption du tanin en filtrant la solution, à plusieurs reprises, et l'additionnant chaque fois d'une portion nouvelle de poudre de peau. Cette méthode constitue essentiellement une méthode de tannerie, car elle permet de déterminer toutes les matières absorbables par la peau animale, et rien d'autre. Il est probable, *a priori*, que cette méthode est défectueuse, par suite de l'absorption des non-tanins. La filtration au moyen d'une cloche de Procter ne m'ayant pas donné de bons résultats, j'ai opéré de la manière suivante : 200 centimètres cubes d'une solution de tanin, très impure, et contenant environ 1,38 $^0/_0$ de matière, ont été traités, à deux reprises, par 2 grammes de poudre de peau, ajoutés par moitié toutes les 2 heures. Après filtration sur papier, la solution a été abandonnée, avec une nouvelle portion (1 gramme) de poudre de peau, pendant 12 heures environ et filtrée. Les trois quarts de la liqueur filtrée ont été additionnés de nouveau de poudre de peau, soit 1,5 gr. (voir n° 24), le quart restant a été employé pour l'analyse n° 23. Cette dernière solution renfermait encore du tanin en quantité non négligeable et était très trouble.

La liqueur principale (3/4) avait donné, au bout de 2 heures, un filtrat parfaitement clair, et présentait une forte réaction de peau dissoute.

N°	200 centimètres cubes renferment	Tanin $^0/_0$	Filtrat après l'absorption
22	6 gr. poudre de peau	64,41	Trouble, neutre aux réactifs.
23	1 + 1 + 1 poudre de peau . . .	58,69	Très trouble, contient du tanin.
24	1 + 1 + 1 + 1 poudre de peau. .	67,82	Clair, renferme de la peau dissoute.
25	6 + 4 + 4 + 4 + 4 soie. . . .	63,83	Très trouble, renferme des traces de tanin.

Conclusions. — Il est très faux de vouloir admettre que 3 grammes de poudre de peau, additionnés

(1) *Zeitschr. anal. Chem.*, 28, 110.

en une fois, ont le même effet que trois additions successives de 1 gramme. L'absorption se fait, si je peux m'exprimer ainsi, en progression géométrique, et non en progression arithmétique.

Une addition de poudre de peau trop forte dès le début ne détermine que des erreurs insignifiantes (analyses 19-21), mais en ajoutant le réactif, par petites portions à la fois (1 gramme), à une solution ne renfermant plus que peu de tanin, on provoque infailliblement l'absorption de non-tanins. Dès lors, il me semble que, pour le dosage du tanin (non pas des matières tannantes), c'est une modification qui doit être préférée, d'autant plus que, dans l'analyse n° 22, le filtrat provenant de l'absorption par la poudre de peau ne contient ni tanin, ni peau dissoute, et forme, en quelque sorte, le milieu entre les n°s 23 et 24.

2. *Méthode de Léo Vignon* (1).— Cet auteur remplace la poudre de peau par la soie décreusée, et emploie 5 grammes de réactif pour 0,1 gr. de tanin, l'absorption se faisant à 50°. J'ai fait des essais comparatifs, en opérant dans des conditions identiques, avec la poudre de peau et la soie, et j'ai été ainsi amené à constater que cette dernière est tout à fait impropre à absorber les dernières traces de tanin. L'analyse gravimétrique nécessite d'énormes quantités de soie (11 grammes pour 1 gramme de tanin), et lorsque l'expérience fut interrompue après deux jours, la liqueur contenait encore de petites quantités de tanin. Le filtrat était très trouble. Mais le résultat est assez satisfaisant et se rapprocherait du n° 22, si l'absorption du tanin était complète. Quoi qu'il en soit, la nécessité d'employer une très forte quantité rend la méthode impropre comme procédé gravimétrique.

L'analyse titrimétrique, d'autre part, quoique présentant les mêmes erreurs que la méthode V. Schrœder-Lœwenthal, est plus avantageuse. La soie absorbe l'acide gallique en proportion moindre que la poudre de peau. Mais ce fait n'est pas surprenant, parce que 3 grammes de soie ne suffisent pas pour absorber complètement 0,1 gr. de tanin et que la poudre de peau pareillement ne fixe, aussi longtemps qu'il y a encore du tannin, que très peu d'acide gallique. Le tanin non absorbé par la soie représente, selon moi, 1-2 %, mais, en dépit de cette perte, les résultats du dosage titrimétrique sont trop forts.

N°		Tanin		Observations
		Par pesée %	Titrimétrie %	
26	Poudre de peau 3 : 0,1		82,60	
27	Soie 3 : 0,2		70,84	1-2 % de tanin ne sont pas absorbés.
28	N° 22	54,41	67,72	Les non-tanins ont été déterminés dans le filtrat provenant du N° 22.

Conclusions. — L'emploi de la soie n'est pas à recommander. Avec la méthode titrimétrique, elle donne des résultats meilleurs que la poudre de peau, mais cela en partie seulement, les deux erreurs se contrebalançant.

Tous mes essais me permettent de conclure qu'il n'existe pas, à l'heure actuelle, de méthode absolument certaine, et on ne peut que chercher à réduire les erreurs au minimum. A ce point de vue, je crois avoir prouvé que la modification employée par moi satisfait assez bien à cette condition.

Contribution à l'analyse des matières tannantes.

Par **M. Paessler.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1900, p. 318.)

Il est certain que l'analyse des matières tannantes constitue un des points les plus difficiles de la chimie analytique appliquée. Combien de fois n'arrive-t-il pas que les résultats obtenus, avec la même matière tannante, par différents chimistes varient considérablement, parce que les différentes déterminations n'avaient pas été faites d'après la même méthode? Aussi a-t-on accueilli avec satisfaction la constitution de l'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et des peaux. Cette Association, dont l'existence ne remonte qu'à l'année 1897, a déjà tenu trois conférences, à Londres, à Freiberg et à Copenhague, et elle s'est proposé, entre autres, de soumettre à une étude approfondie l'analyse des matières tannantes et d'élaborer des formules exactes pour chacune des opérations que comporte cette analyse.

Il a été décidé d'adopter la méthode par pesée à la poudre de peau, avec emploi de la cloche à filtrer de Procter.

Cette méthode, exécutée avec toutes les précautions voulues, ne peut donner lieu à des écarts sensibles, et c'est précisément pour montrer quelles grands écarts peuvent se produire, lorsque l'on n'observe pas scrupuleusement les décisions prises, que ces lignes ont été écrites.

L'Association internationale des chimistes de tannerie a également pris certaines décisions relative-

(1) *Comptes rendus*, 127, 369.

ment à l'échantillonnage des matières tannantes destinées à l'analyse, car c'est un point de la plus haute importance.

Tout d'abord je me propose de démontrer combien il est important de mélanger parfaitement la substance à analyser, avant d'en prélever la prise d'essai, même lorsqu'il s'agit d'un échantillon relativement petit, renfermé, par exemple, dans un sachet.

Je prends le cas d'un échantillon de « trillo », contenu dans un petit sachet. On comprend, sous le nom de « trillo », les écailles, riches en matières tannantes, des valonées (cupules du Quercus Vallonea et du Quercus Græca), très largement employées par l'industrie des cuirs. La plupart des personnes considèrent le trillo du commerce comme un produit uniforme et bien homogène. Or, il n'en est nullement ainsi, et on peut s'en rendre compte, en étalant son échantillon de trillo sur une surface claire. On peut constater alors, à côté des écailles proprement dites, la présence d'autres matières, en quantité plus ou moins considérable. Ces matières résultent de la manière dont on a préparé le trillo ; elles peuvent être dues aussi à une addition intentionnelle. Ces matières sont le plus fréquemment constituées par de petites pierres, de petits morceaux de feuilles, des fragments de branches, des éclats de cupules et de glands de valonées. Mais la proportion ne doit pas en être trop considérable, à l'état normal, sinon on doit conclure à une addition volontaire.

Ayant eu récemment l'occasion d'examiner un échantillon de trillo du commerce, j'ai été à même d'y constater la présence d'une quantité assez considérable de matières étrangères. Cet échantillon contenait des pierres, dont quelques-unes atteignaient le poids de 15 grammes, des fragments de myrabolans, des grains de maïs et de seigle, des graines de toute nature. Comme ces substances n'ont ordinairement pas le même poids spécifique que le trillo, les matières tannantes ainsi mélangées se désagrègent assez facilement, dans les sacs d'emballage ou les sachets à échantillons, pendant le transport ou par simple agitation. Lorsque l'échantillonnage d'un produit ainsi constitué est fait d'une manière superficielle, lorsqu'on ne prend pas soin de le mélanger bien intimement, il est infiniment probable que les différents échantillons prélevés ne seront pas identiques et que l'on n'obtiendra pas, dès lors, les mêmes résultats analytiques. Pour prouver, d'une manière tangible, la justesse de cette manière de voir, j'avais introduit, dans un cylindre en verre, un échantillon de trillo bien mélangé, et j'avais agité, pendant un certain temps, pour provoquer la désagrégation du produit. J'avais partagé alors la couche, haute de 26 centimètres, en 5 parties, et cela de la manière suivante : j'avais prélevé. à la partie supérieure, une couche de 3 centimètres, ensuite successivement une couche de 5 centimètres, une de 10 centimètres, une de 5 centimètres, et finalement la couche inférieure, soit 3 centimètres. Chacun des cinq échantillons ainsi obtenus a été moulu séparément et soumis à l'analyse, selon la méthode pondérale conventionnelle. De plus, j'avais déterminé, pour ces différents échantillons, la teneur en cendres totales et en sable, et cela pour voir à quel point les matières minérales (sable, pierres, etc.) ajoutées au trillo s'étaient isolées. Ces cinq analyses avaient été complétées par l'analyse d'un échantillon moyen, soigneusement prélevé, du même trillo du commerce, ainsi que par l'analyse des écailles proprement dites de ce trillo, écailles complètement exemptes de corps étrangers. Voici, calculés sur 14,5 % d'eau, teneur moyenne, les résultats obtenus :

	Une couche de trillo, haute de 26 centimètres à été partagée en 5 parties					Échantillon moyen du même trillo	Écailles proprement dites prélevées sur le même trillo
	Partie supérieure			Partie inférieure			
	I 3 cent. %	II 5 cent. %	III 10 cent. %	IV 5 cent. %	V 3 cent. %		
Matières tannantes	39,1	40,0	39,0	34,9	39.9	38,8	48,0
Matières non tannantes solubles	14,4	13,4	14,0	13,8	13,8	14,1	14,4
Matière insoluble	32,0	32,1	32,5	36,8	31,8	32,9	23,1
Eau	14,5	14 5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
	100,0	100,0	100,5	100.0	100,0	100,0	100,0
Cendres pures	3,38	3,46	2,28	3,35	3,27	3,29	2.44
Sable	2,19	2,64	2,79	6,35	2,29	2,54	0,19
Cendres totales	5,17	6,10	6,07	10,00	5,56	5,83	2,63

Ces données analytiques prouvent qu'une désagrégation s'était effectivement produite. Les couches I, II, III et V ne diffèrent pas sensiblement l'une de l'autre et peuvent être considérées comme ayant approximativement la même composition. Mais la couche IV renferme une proportion de matières tannantes beaucoup plus faible. Cette différence est due, en partie, à ce que c'est principalement dans cette couche que se sont accumulées les parties pierreuses ajoutées au trillo.

Je vais passer maintenant à la description de quelques faits concernant la marche de l'analyse des matières tannantes. Toute analyse de matières tannantes comporte, en premier lieu, l'épuisement complet ou la dissolution de la substance à examiner ; la liqueur obtenue est amenée à un certain volume et filtrée, pour éliminer complètement les fines particules suspendues dans la liqueur. Lorsque l'élimination de ces particules n'est que partielle, ces substances seront ultérieurement retenues dans le filtre à peau et évaluées comme matières tannantes. Or, elles ne jouent aucun rôle, au

Papier à filtrer Schleicher et Schüll	Écorce de pin		Extrait de mimosa		Extrait de mimosa		Extrait de châtaignier		Extrait de châtaignier		Extrait de châtaignier		Extrait de bois de chêne	
	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597
Matières tannantes	12,9	14,9	30,1	32,5	34,3	35,7	27,6	27,8	26,3	27,1	32,2 }	36,7	26,1 } 39,5	39,9
» non tannantes	9,2	9,3	9,4	9,5	10,3	10,3	8,6	8,6	8.5	8,5	4,3 }		19,1 }	
» insolubles	63,9	62,7	47,7	45,4	44,0	42,7	0,1	0,0	1,7	0,9	0,4	0,2	0,5	0,0
Eau	14,0	14,0	12,6	12,6	11,4	11,3	63,7	63,6	63,5	63,5	63,1	63,1	60,0	60,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Différence	1,1		2,4		1,4		0,2		0,8		0,3		0,4	

Papier à filtrer Schleicher et Schüll	Extrait de Quebracho		Extrait de Quebracho		Extrait de Quebracho		Extrait de Quebracho		Extrait de Quebracho solide			Extrait de Sumac	
	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 602	Nº 597	Nº 597 double	Nº 602	Nº 597
Matières tannantes	34,4 } 41,6	44,8	34,5 } 39,9	40,1	31,7 } 37,4	47,7	31,1 } 35,5	43,7	65,6	72,1	49,8	25,3 } 43,6	45,9
» non tannantes	7,2 }		5,4 }		5,7 }		4,4 }					18,3 }	
» insolubles	3,3	0,1	0,0		11,3	1,0	14,4	1,9	17,1	14,4	12,9	3,9	1,4
Eau	55,1	55,1	60,1	40,1	51,3	51,3	54,5	54,4	17,3	17,3	17,3	52,5	52,5
	106,0	100,0	100,0	100,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Différence	3,2		0,2		10,3		8,2		6,5	4,2	2,3	2,3	

point de vue pratique, attendu que des corps insolubles ne peuvent pénétrer dans la peau. Aussi est-il indispensable qu'une liqueur tannique préparée pour l'analyse soit complètement claire et limpide et ne présente pas la moindre opalescence. L'Association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs a adopté, dans ce but, l'emploi du papier à filtrer n° 602 de Schleicher et Schüll, et a proscrit l'usage de kaolin, ce corps précipitant une certaine quantité de matières tannantes en solution. Le papier en question permet d'obtenir des filtrats parfaitement clairs, tandis que le papier n° 597 de la même marque ne donne pas des résultats aussi favorables. Les essais comparatifs faits avec ces deux papiers sont réunis dans le tableau de la page 397.

Ces résultats prouvent à l'évidence qu'il faut faire usage du papier à filtrer n° 602 de Schleicher et Schüll, pour obtenir des liqueurs claires et limpides.

Un autre facteur très important, au point de vue de l'analyse des substances tannifères, est dû à la poudre de peau que l'on emploie ponr éliminer la matière tannante. Une bonne poudre de peau doit avoir un pouvoir absorbant suffisamment prononcé, elle ne doit contenir qu'une faible proportion de substances solubles et ne doit pas gonfler trop considérablement au contact de l'eau. Ce n'est que depuis peu de temps que je suis parvenu à résoudre, d'une manière satisfaisante, le problème de la poudre de peau, et la maison Mehner et Stransky de Freiberg en Saxe a été chargée par moi de la préparation de cet important réactif. On obtient notamment des résultats tout à fait favorables avec une poudre de peau contenant 15-18 °/₀ de papier à filtrer. Toutes les matières solubles en sont éliminées par les premiers 30 centimètres cubes, de sorte que les gouttelettes suivantes ne produisent plus aucun trouble dans une solution de tanin. La manière dont on serre cette poudre de peau dans la cloche-filtre de Procter ne joue qu'un rôle secondaire. J'emploie, pour une cloche jaugeant environ 28 centimètres cubes, environ 9 grammes de poudre de peau, de sorte qu'il y a écoulement de 10 gouttelettes par minute et que toute l'opération est terminée au bout de 2 heures à 2 heures 1/2, le filtrat total étant de 90 centimètres cubes environ.

J'avais fait quelques essais, avec un échantillon de trillo, en serrant la poudre de peau de différentes manières, savoir :

a) Normalement serrée, écoulement : environ 10 gouttes par minute ;

b) Normalement serrée ; l'écoulement a été réglé au moyen d'une pince à vis. Ecoulement : 8 gouttes par minute. Durée de la filtration : environ 3 heures ;

c) Normalement serrée ; l'écoulement a été réglé au moyen d'une pince à vis. Ecoulement : 4 gouttes par minute. Durée de l'opération : environ 6 heures.

d) Très fortement serrée.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous :

	a	*b*	*c*	*d*
Matières tannantes	48,6	48,5	47,9	47,9
Matières non tannantes solubles .	12,0	12,1	12,7	12,7
Matières insolubles	24,9	24,9	24,9	24,9
Eau	14,5	14,5	14,5	14,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Les différences que l'on constate entre *a-b* et *c-d* sont probablement dues à deux facteurs. Il est probable, d'une part, que, par suite d'un contact plus prolongé, une proportion de substance cornée plus forte a été dissoute, et que, d'autre part, la gouttelette étant suspendue plus longtemps perd, par évaporation, plus d'eau, ce qui détermine la concentration des matières non tannantes. Il est également important de maintenir toujours la même température à laquelle on porte la liqueur tannique à un volume déterminé, et l'Association internationale a admis, à ce sujet, la température de 17°,5 C. Les différences dues à ce facteur peuvent être assez considérables, surtout lorsqu'il s'agit d'extraits tanniques difficilement solubles, tels que les extraits de Quebracho. Voici, à ce point de vue, quelques chiffres se rapportant à un extrait de Quebracho solide :

	a 10°	*b* 15°	*c* 20°	*d* 25°
Matières solubles totales. .	63,7 °/₀	65,6 °/₀	66,6 °/₀	71,4 °/₀

Sur l'emploi de la soie dans l'analyse des tanins.

Par **M. le Dr T. Guthrie**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, XXIII, p. 252.)

Léo Vignon (1) recommande, pour le dosage du tanin, l'emploi de soie décreusée, comme matière absorbante. Cette soie est chauffée à l'ébullition, pendant une demi-heure, avec du savon blanc, lavée et bien desséchée.

La méthode qu'il suit n'est qu'une modification de la méthode de Loewenthal, et il prétend avoir obtenu de très bons résultats.

(1) *Comptes rendus*, 1898, séance du 22 août ; *Moniteur scientifique* 1898, p. 758.

A côté du dosage volumétrique, l'auteur décrit deux modifications : la soie est pesée avant et après l'absorption du tanin, ou bien le résidu que laisse l'extrait est pesé avant et après l'action de la soie. Il ajoute cependant que ces modifications fournissent des résultats peu exacts, et il est certain que ce fait est dû à la très faible concentration des liqueurs employées.

Les solutions de tanin ont la même concentration que celles qui sont employées dans la méthode de Lowenthal, soit 3 grammes de tanin desséché (86 %), 10 grammes de matières riches en tanin (noix de galle, etc., 50 %), 20 grammes de matières modérément riches (sumac, etc.) par litre. Les solutions ainsi obtenues sont diluées à 10 litres. L'extraction est toujours faite à l'aide d'eau à 60° C. 25 centimètres cubes de solution sont étendus à 250 centimètres cubes, et 25 ou 50 centimètres cubes de solution diluée sont soumis à l'analyse.

Une quantité déterminée de carmin d'indigo est titrée, en solution sulfurique, au permanganate ; ensuite l'opération est faite avec un volume connu de solution tannique, additionnée de la même quantité de carmin d'indigo, et finalement on titre après absorption du tanin par la soie décreusée.

Cette absorption est faite de la manière suivante : 100 centimètres cubes de solution diluée, additionnée de 5 grammes de soie, sont chauffés dans une fiole bien bouchée, pendant 5 heures, à 50° C., au bain-marie. On laisse refroidir, on prélève un volume déterminé et on titre au permanganate. La différence du poids donne la quantité de tanin, le coefficient de Neubauer étant employé pour réduire le tanin à l'état d'acide gallotannique pur.

Von Schroeder et d'autres auteurs ont cependant prouvé que ce coefficient est peu exact, et que, pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de titrer, en même temps, une solution type d'acide gallotannique pur.

Léo Vignon affirme que la soie décreusée n'absorbe ni l'acide gallique, ni les matières sucrées, et comme cette substance est très homogène, qualité que ne possède pas la poudre de peau, il a semblé, *a priori*, que la méthode se prêterait avantageusement au dosage du tanin, et un grand nombre d'essais ont été faits, à ce point de vue. Il est vrai que les rétultats obtenus par Vigum sont très concordants, mais les essais de cet auteur ont, paraît-il, uniquement porté sur les tanins de la série gallotannique. Or les difficultés que l'on a à surmonter ne sont pas aussi grandes avec ces matières qu'avec les autres matières tannantes. La méthode de Vignon n'est applicable, comme il a été déjà dit, qu'en solutions très diluées, et la quantité de soie nécessaire est relativement considérable. Il n'est pas probable, en outre, que les chimistes se décideront a revenir à l'ancienne méthode Lœwenthal.

Voici les données analytiques de quelques essais faits par la méthode de Vignon.

100 centimètres cubes d'une solution de tanin à 3 % ont été traités par 5 grammes, de soie, et la liqueur a été titrée, après absorption de tanin.

Indigo seul nécessitait	24,25 c. c. de caméléon	
Indigo + 5 cent. cubes de solution première	42,20 cent. cubes	
Différence pour 5 centimètres cubes		17,8
Indigo + 10 centimètres cubes de solution après absorption	34,3	
Différence pour 5 centimètres cubes après absorption		5,07

C'est-à-dire que le tiers du tanin à peu près ne semble pas avoir été absorbé, ce qui est dû, en grande partie, à la présence d'acide gallique. J'ai constaté que l'acide gallique est partiellement absorbé par la soie, et, dans ce cas, la nouvelle méthode ne présente aucun avantage sur le filtre de peau, et elle est moins bonne que la méthode originale de Lœwenthal.

L'absorption d'acide gallique paraît être très irrégulière, mais elle est constante. Ainsi :

(1) 3 grammes d'acide gallique dans un litre. 25 centimètres cubes ont été dilués à 250. Prélevé 25 centimètres cubes et titré :

Indigo exigé	27,8	
Indigo + 25 centimètres cubes de solution	41,0	
Différence pour 25 centimètres cubes		13,2
Indigo + 25 centimètres cubes de solution après absorption (3 déterminations)	39,6	
Différence (absorption)		1,4 = 10,9 %
(2) Indigo	27,8	
Indigo + 25 centimètres cubes de solution	41,0	
Différence pour 25 centimètres cubes		13,2
Indigo + 25 centimètres cubes de solution après absorption	38,8	2,2 = 16,6 %
(3) Indigo	27,8	
Indigo + 25 centimètres cubes de solution	40,9	
Différence pour 25 centimètres cubes		13,1
Après absorption (3 déterminations)	38,75	
Différence (absorption)		2,15 = 16,4 %

VARIA

L'indigo naturel et l'indigo artificiel.

[On lira avec intérêt le compte rendu *in extenso* que nous publions ci-dessous, et qui est une réponse directe à la conférence du Dr Brunck, publiée par le *Moniteur Scientifique* (1) Quelle que soit l'issue de la lutte engagée de part et d'autre, il semble dès à présent que les planteurs d'indigo ne paraissent pas disposés à se laisser dépouiller, comme le furent jadis les planteurs de garance, et qu'ils mettront tout en œuvre pour tenir en échec le produit artificiel qui menace de les ruiner. Les intérêts en présence sont trop considérables pour que cette question d'actualité soit laissée dans l'ombre].

Le 20 février 1901, une réunion importante des personnes s'intéressant à l'industrie de l'indigo a eu lieu à Calcutta, dans la salle de vente de la Tea Broker's Association, mission Row, sous la présidence de M. W. L. Thomas.

L'arrivée à Calcutta d'un comité représentant les planteurs d'indigo du Behar, accompagné de M. Macnaughten, secrétaire, et des deux spécialistes, MM. Rawson et Hancock, avait été considérée comme une occasion excellente de convoquer une réunion de ceux qui s'intéressent à l'industrie de l'indigo pendant la crise que traverse ce produit. On peut dire, à titre de renseignement, que deux requêtes séparées ont été présentées au Gouvernement du Bengale par le « Behar Indigo Planters'Association » et le « Indigo Improvement Syndicate », faisant connaître les sommes déjà dépensées par eux, ainsi que les dépenses pour l'année courante, et demandant une subvention au Gouvernement pour les mettre à même de continuer ces recherches pendant une période plus longue.

Faisant allusion à ces démarches, le président, M. L. Thomas, s'est exprimé ainsi :

M. L Thomas. — Quand un si grand nombre de personnes montrent leur empressement à dépenser des sommes considérables et se déclarent prêtes à en dépenser davantage pour des expériences en raison des heureux résultats qui ont été obtenus, on peut sans crainte demander au Gouvernement de contribuer lui-même à ces dépenses. Nous savons que tous les membres du Gouvernement sont sympathiques aux planteurs d'indigo, et nous ne voyons pas pourquoi le Gouvernement, pris en bloc, agirait autrement. Nous sommes donc en droit de compter sur une subvention de l'Administration centrale, et nous espérons que cet exemple sera suivi par le Lieutenant-Gouverneur des provinces du Nord-Ouest qui, tout dernièrement, a été saisi officiellement, par le Gouvernement impérial, de la question très importante des semences d'indigo. Elle devra être tôt ou tard étudiée dans ces provinces où le champ est encore très vaste pour l'amélioration de la culture et des rendements.

Prenant ensuite la parole, M. Macnaughten a précisé de la manière suivante quelques points de la question :

M. Macnaughten. — L'idée de tenir une grande réunion à Calcutta émane, je crois, de M. Walter Carter, de la maison Crosswell et Co. On éprouva tout d'abord quelque difficulté à organiser une pareille réunion, et il fut convenu que des représentants de notre Comité Général iraient à Calcutta, verraient les agents, les courtiers, les acheteurs, et qu'ensuite une députation de membres choisis parmi eux se rendrait auprès du Lieutenant-Gouverneur du Bengale qui avait bien voulu consentir à les recevoir.

Les acheteurs, paraît il, soutiennent qu'il faut absolument arriver à jeter sur le marché une quantité aussi forte que possible d'indigo à 130-140 roupies le maund. Ils affirment que, dans ces conditions, et étant donné l'état actuel des connaissances chimiques, l'indigo synthétique ne pourrait lutter avec l'indigo naturel. Si l'on ne peut produire de grandes quantités, il y aura encore place pour les deux produits, et les fabricants d'indigo synthétique devront pousser plus loin leurs recherches.

Pour pouvoir produire de l'indigo à bon marché, il faudra tirer parti de tout ce que nous avons appris. M. Rawson nous assure que par le procédé du *blowing* (soufflage) on pourrait produire, avec la même plante verte, 25 % d'indigo de plus que par les procédés actuels, et qu'il y a encore un vaste champ de recherches ouvert aux questions de culture et de fabrication.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, mars 1901, p. 159.

Actuellement, la *Badische Anilin und Sodafabrik* ne peut fournir qu'une quantité limitée d'indigo artificiel. Par conséquent, la grande baisse des prix ne peut s'expliquer par la concurrence seule. On nous dit que trois autres entreprises de matières colorantes artificielles sont sur le point de commencer également leur fabrication, mais il est douteux qu'elles s'y décident en présence des bas prix établis par le produit naturel. Nous savons encore qu'aux cours actuels l'indigo naturel se vend moins cher que les bleus d'alizarine ; il n'est donc pas téméraire de supposer qu'à l'aide des perfectionnements apportés par M. Rawson dans la fabrication et la culture, l'indigo naturel tiendra ferme contre l'indigo artificiel et les couleurs d'alizarine qui menaçaient, il y a quelque temps, son emploi dans la teinture des laines. Nous croyons pouvoir affirmer que les planteurs qui sont en état de tirer parti de découvertes déjà faites n'ont pas l'intention de réduire la culture de l'indigo, en la remplaçant par des cultures indigènes ; ils se proposent seulement d'assoler les terrains fatigués, après les avoir fumés, et ils espèrent ainsi augmenter les rendements dans de fortes proportions.

Quelques agents se sont prononcés en faveur de la réduction de la culture de l'indigo, soit en mettant les terrains en friche, soit en y développant des cultures indigènes. Il semble qu'on ait attaché beaucoup trop d'importance à l'avantage qui résulterait de la location temporaire, par les factoreries, des terrains à indigo pour des cultures particulières, par exemple celle du tabac. Il faut, en effet, rappeler que les bons rendements ne seront obtenus que si l'on a sous la main de grandes quantités de « résidus » pour fumer la terre, et que plus on réduira la culture de l'indigo, moins on aura de « résidus ». D'ailleurs, en ce qui concerne les cultures particulières à l'Inde, il est impossible à l'Européen de concurrencer l'indigène. Avec l'indigo, aidé par un assolement bien ménagé, l'Européen peut, au contraire, obtenir de très bons résultats.

Nous reconnaissons que, pour sauver notre industrie, il faudra tirer parti de tout ce que la science peut nous apprendre. Sur notre prière, MM. Rawson et Hancock ont rédigé quelques notes qui seront communiquées aux intéressés. Nous avons déjà obtenu du Gouvernement la promesse de nous aider matériellement, il y a lieu d'espérer que cette aide sera portée plus loin encore. Le fait que les agents d'exportation contribuent libéralement aux frais des expériences qui sont conduites sous les auspices de la « Behar Planters'Association » et du « Indigo Improvement Syndicate » prouve qu'ils ont confiance dans l'avenir de notre industrie, avenir dont les recherches récentes augurent si bien.

Enfin, la partie technique du sujet a été traitée par M. Rawson, dont nous reproduisons ci-dessous l'intéressante communication.

M. Rawson. — J'ai été invité à donner un exposé sommaire de mes vues sur l'avenir de l'industrie de l'indigo, j'ai déjà traité ce sujet dans un mémoire présenté à la *Society of Arts* de Londres [1], ainsi que dans un autre article qui a paru dans l'*Englishman* du 12 janvier 1901 et dans divers comptes rendus de la Behar Indigo Planters'Association.

Aucune matière colorante n'a été l'objet de recherches si variées de la part des fabricants de teintures artificielles que l'indigo. Les admirables qualités comme matière tinctoriale ont été reconnues de tous côtés, et la science s'est assidûment occupée à trouver une autre matière colorante qui puisse le remplacer. D'innombrables couleurs bleues ont été produites par les fabricants de couleurs d'aniline. La plupart n'en sont que des imitations inférieures, bien que quelques-unes, notamment celles de la série de l'alizarine pour la teinture des laines, et celles de la classe des diamines pour la teinture du coton, n'aient pas été sans effet sur l'industrie de l'indigo.

L'indigo naturel a été souvent menacé par l'apparition de ces divers succédanés, mais on ne s'est réellement alarmé qu'en 1897, lorsque l'indigotine même, fabriquée synthétiquement, fut introduite sur le marché par la Badische Anilin und Sodafabrik. Malheureusement, jusqu'à cette époque, les planteurs d'indigo n'avaient pas cru devoir bouger, et les recherches chimiques dans le domaine de leur propre industrie étaient rigoureusement nulles. Cependant, quand il fut évident que l'indigo artificiel pouvait réellement être produit en quantités assez grandes pour être un objet de commerce, les planteurs commencèrent à s'inquiéter. Mais les chimistes des grandes fabriques européennes de matières colorantes avaient une avance considérable ; leurs laboratoires étaient admirablement outillés, alors qu'il n'existait pas dans toute l'Inde un seul chimiste capable d'attaquer la question technique sur son vrai terrain.

Une question très importante, d'où dépend notre avenir, et qui m'a été souvent posée, est de savoir le prix de revient de l'indigo synthétique. Je crains que pour le moment elle ne reste indécise. Les diverses phases de la fabrication de ce produit sont actuellement bien connues des chimistes, et le Dr Brunck, dans sa dernière conférence à la Société Chimique de Berlin [2], a donné

(1)
(2)

un aperçu du procédé employé par la Badische Anilin und Sodafabrik. Mais ces renseignements ne permettent pas de se faire une idée du prix de revient. L'opération, en réalité, est très compliquée, et certains détails importants, notamment sur la production des composés intermédiaires, ne sont pas connus du public.

La conférence du Dr Brunck sur l'histoire de la fabrication de l'indigo artificiel nous donne une idée de l'énorme travail et des difficultés qu'il a fallu surmonter avant d'arriver à la solution d'un problème que l'on avait abordé pour la première fois depuis plus de vingt ans.

La matière première étant la naphtaline, et la production de cette substance étant considérable, le Dr Brunck a d'abord déclaré que la découverte de la *Badische* aurait pour résultat le remplacement *total* de l'indigo naturel par l'indigo artificiel. Néanmoins, il admet ensuite qu'il ignore le prix minimum auquel les planteurs pourront produire l'indigo naturel ; mais il espère toujours que la lutte se terminera au profit de la Société qu'il dirige. Je puis déclarer tout de suite que l'abaissement du prix de revient de l'indigo naturel et l'accroissement de sa production sont deux facteurs absolument certains, avec lesquels les fabricants d'indigo synthétique auront à compter.

Dans mon compte rendu annuel, j'avais indiqué deux questions capitales à approfondir :

1° Recherche de meilleures méthodes de culture de l'indigo.

2° Recherche des moyens permettant d'obtenir un meilleur rendement en matière colorante.

Bien que, dans la pratique, ces deux problèmes soient intimement liés l'un à l'autre, il faut les considérer isolément à l'heure où nous commençons nos essais.

Les recherches poursuivies déjà dans ces deux directions ont donné de bons résultats, et le champ d'investigation n'est pas encore épuisé. On a déjà réussi à vendre, à Calcutta, de bons indigos titrant en moyenne 65 % de matière colorante, au prix de 165 à 175 roupies le maund [1]. Ce prix est de beaucoup inférieur aux prix demandés jusqu'ici, et, avec les améliorations qui seront adoptées pendant la prochaine campagne, il sera possible aux producteurs de vendre à un prix encore plus bas.

Par une simple modification de la méthode d'oxydation du liquide obtenu par macération de la plante, on obtient une augmentation de rendement en matière colorante atteignant 25 à 30 %. Dans beaucoup de factoreries des mesures ont déjà été prises pour l'adoption de ce procédé ; mais beaucoup de planteurs qui désireraient tirer parti de ces améliorations ne peuvent le faire parce qu'ils n'ont pas de fonds disponibles pour acheter les appareils nécessaires.

L'année dernière, la production de l'indigo dans le Behar était de 60 000 maunds en chiffres ronds. Si l'on avait pu appliquer le nouveau procédé d'oxydation, on peut admettre que la production eût été augmentée de 12 000 maunds, représentant une valeur de 2 000 000 roupies. Et ceci ne représente que le quart de la production totale de l'indigo dans l'Inde, en sorte que si la nouvelle méthode avait été appliquée d'une manière générale, la valeur de la récolte aurait été augmentée d'environ 8 000 000 roupies.

Le rendement moyen en indigo obtenu dans des conditions favorables par les factoreries du Behar représente 10 *seers* [2] par 100 maunds de plante verte. Par l'emploi de l'air comprimé, on obtient, dans les mêmes conditions, 12 seers 1/2 par 100 maunds. Il s'agit maintenant de savoir quelle quantité on pourrait produire théoriquement. Malheureusement, elle ne peut être évaluée que d'une façon assez peu précise, étant donné la proportion très variable de feuilles que fournissent les indigotiers. J'ai vu des plantes qui avaient 60 % de feuilles et d'autres qui n'en avaient que 9 %. Comme la matière colorante s'extrait exclusivement des feuilles, on voit que les expériences risquent fort de donner des résultats erronés si l'on ne s'entoure pas de toutes les précautions possibles et si l'on ne s'assure pas, au préalable, que la plante sur laquelle on opère est d'une composition uniforme.

Il résulte d'analyses faites sur plusieurs centaines d'échantillons que la feuille de l'*indigofera tinctoria*, qui est l'espèce la plus répandue dans le Behar, donne au laboratoire 0,55 % d'indigotine pure en moyenne, ce qui correspond à 0,92 % d'indigo à 60 % d'indigotine, on a 36,8 seers d'indigo brut par 100 maunds de feuilles.

En supposant qu'une bonne plante donne 40 % de feuilles, 100 maunds de plantes vertes (tiges et feuilles ensemble) fourniront, d'après ce calcul, 14,7 seers d'indigo à 60 %. Or, nous avons vu qu'on obtient actuellement, par la méthode d'oxydation à l'air comprimé, 12,5 seers. Il s'ensuit qu'on peut donc accroître encore le rendement de 20 % environ avec la plante telle qu'elle est cultivée actuellement. Ces 20 % représentent probablement la perte qui provient de la macération et de la fermentation. Une étude bactériologique approfondie des altérations qui surviennent pendant ces opérations serait d'une utilité incontestable.

Mon opinion personnelle est que nous pourrons arriver à d'excellents résultats en employant un procédé qui supprimera totalement l'immersion et la macération de la plante. Si ce procédé

(1) 10 kilogrammes.
(2) 250 grammes.

réussit — et je ne vois pas pour quelle raison il ne réussirait pas — le bénéfice réalisé sera encore supérieur à ce que je viens d'indiquer, d'autant plus que le planteur ne sera plus à la merci des conditions climatériques qui, lorsqu'elles sont défavorables, diminuent le rendement en matière colorante dans la méthode actuellement suivie.

En ce qui concerne le rendement possible de l'indigo naturel, j'appellerai encore votre attention sur un procédé récemment breveté en plusieurs pays par M. Calmette, de Lille. L'auteur de ce procédé se prétend capable d'obtenir un rendement six fois supérieur au rendement actuel. Malheureusement, les chiffres cités à l'appui de cette assertion ne sont pas en concordance avec les faits. Calmette dit que, dans les pays où l'on cultive l'indigo, on obtient actuellement en moyenne 1 kilogramme d'indigo par 1 000 kilogrammes de plante, ce qui correspond à 4 seers par 100 maunds. Or, le procédé nouveau dont il est l'inventeur permettrait d'extraire 6 à 8 kilogrammes d'indigo par 1 000 kilogrammes, soit 24 à 32 seers par 100 maunds. C'est presque la quantité que j'ai pu extraire des feuilles seules, et Calmette parle évidemment de la plante entière. S'il a découvert une plante si riche en matière colorante on ne peut que s'en féliciter pour le grand profit des planteurs (1).

Jusqu'ici j'ai discuté l'avenir de l'indigo au point de vue manufacturier ; mais une culture perfectionnée peut donner une nouvelle augmentation de rendement en matière colorante. Nous avons déjà pu déterminer que l'application d'engrais artificiels, et notamment de superphosphates, donnait, suivant la nature du sol, une augmentation de rendement en plants verts variant de 50 à 100 %. J'ajouterai que cette question n'a été jusqu'ici qu'effleurée ; mais il y a tout lieu d'espérer que son étude approfondie conduira à des résultats intéressants.

Il y a d'ailleurs, en ce qui concerne la culture, deux autres points à élucider, et je suis persuadé que leur étude serait extrêmement profitable. Le premier objet de ces recherches est l'acclimatation d'une plante supérieure au moyen d'une sélection appropriée. Ce procédé a déjà été préconisé à plusieurs reprises par George Watt. Il croit qu'on peut arriver à de brillants résultats par l'étude soigneuse de la plante indigène ou de celle qui a été depuis longtemps acclimatée dans l'Inde. Mais il est possible que les mêmes méthodes appliquées à l'indigotier du Natal, qui a donné d'excellents rendements à Java, permettent d'acclimater également dans l'Inde un plant de valeur tout à fait supérieure.

La plante du Natal est beaucoup plus résistante que celle du Behar et produit une plus grande quantité de feuilles. On dit que les feuilles en sont plus riches en matière colorante que celles de la plante indienne ; mais les analyses que j'ai faites n'ont pas confirmé ce point.

Le second objet de nos recherches est intimement lié à la fabrication. Jusqu'ici on a récolté la plante en la coupant au ras du sol. Le pied fournit un nouveau jet de branches feuillues, et, au bout de deux mois environ, on fait une seconde coupe ; mais la deuxième récolte est toujours moindre que la première. Or, M. H. Collingridge a remarqué que si les feuilles seules sont enlevées de la plante, de nouvelles feuilles poussent en peu de temps, et il estime qu'on pourrait ainsi faire quatre ou cinq récoltes de feuilles par saison. Dans ce cas, il faudrait évidemment que les plants fussent espacés les uns des autres d'environ 1 pied ; mais le rendement par acre resterait encore deux ou trois fois supérieur à ce qu'il est actuellement.

Mais avant tout, et comme conclusion à ce qui précède, je crois que pour asseoir notre industrie sur une base solide et mettre les planteurs à même de lutter contre l'indigo artificiel, il faudrait que notre personnel fût considérablement augmenté et que l'argent vînt en aide aux agri-

---

(1) Les chiffres cités par M. Rawson sont évidemment inexacts, ainsi qu'il résulte de l'extrait du brevet Calmette que voici :

BREVET FRANÇAIS, n° 300826. — *Nouveau procédé d'extraction de l'indigo des plantes indigofères par M. Calmette, au nom de MM. Calmette et Bréaudat.*

Ce procédé consiste à supprimer complètement la fermentation indigotique et à traiter les plantes, dans des cuves fermées, par de l'eau chaude à la température de 50 à 60° centigrades à l'abri de l'oxygène de l'air. L'extraction de l'indican contenu dans la plante et sa transformation en indigo blanc s'effectue alors dans le liquide, en deux heures, par l'action exclusive des diastases hydratantes et oxydantes qui existent dans les cellules des feuilles et qui agissent le mieux sur l'indican à la température de 50°.

On soutire ensuite le liquide de macération tiède, on le refroidit en l'aérant fortement par des moyens mécaniques quelconques. L'indigo blanc se transforme en indigo bleu insoluble que l'on décante et qu'on recueille sur des toiles dans un filtre-presse à lavage. Les pains d'indigo sont ensuite séchés et prêts pour l'expédition.

Ce procédé permet d'extraire la presque totalité de l'indican, et, par suite, de l'indigo que renferment les diverses espèces d'*indigofera*. Certaines espèces donnent 5 et même 6 kilogrammes d'indigo à 60 % d'indigotine, par 1 000 kilogrammes de plantes (feuilles et tiges), en les traitant ainsi qu'il vient d'être dit, alors que, par les procédés habituels, on ne peut en extraire que 2 kilogrammes d'indigo au maximum.

culteurs pour les mettre sans retard à même de profiter des améliorations indiquées et de toutes les découvertes qui peuvent être faites aujourd'hui ou demain.

Je crois que ce résultat peut être parfaitement atteint en combinant les intérêts de toutes les indigoteries de Behar, ou même de l'Inde entière, à la manière des grands syndicats industriels récemment établis en Angleterre et en Amérique. Je n'ai aucun projet à vous présenter dans ce but ; mais j'appellerai votre attention sur quatre syndicats de l'industrie des teintures, tous consommateurs d'indigo, et qui peuvent être pris comme modèles :

1° *The Yorkshire Indigo, Scarlet and Colour Dyers, Ltd.* ;

2° *The Bradford Dyers'Association, Ltd.* ;

3° *The British Cotton and Wool Dyers'Association* ;

4° *The Calico Printers'Association.*

Chacun de ces syndicats englobe les fabriques d'un grand nombre de maisons travaillant indépendamment les unes des autres, mais sous la direction d'un seul Conseil d'Administration.

Enfin, nous reproduirons, en terminant, l'intéressante communication de M. Hancock.

M. Hancock. — Messieurs, en vous donnant mon opinion sur l'avenir de l'industrie de l'indigo au point de vue agricole, je désire vous faire remarquer que mes renseignements sont basés sur les expériences d'une année seulement. Les résultats qui ont été obtenus l'année dernière avec les engrais artificiels étaient très encourageants, et je crois qu'à l'avenir on pourra en obtenir de meilleurs encore, à l'aide des connaissances et de l'expérience acquises l'année précédente. Au point de vue agricole, la position de notre industrie n'est pas satisfaisante. Bien qu'on en ait étudié surtout le côté manufacturier, le côté agricole me semble avoir été beaucoup trop négligé jusqu'ici.

Les conditions des baux varient selon les différents districts, et ce n'est que très rarement que les cultivateurs peuvent changer leur terre tous les ans. Beaucoup même ne peuvent le faire que dans des limites assez étroites. En fait, on a été obligé de cultiver l'indigo toujours sur les mêmes terres, sans aucun renouvellement de plantation et sans autre engrais que le résidu d'indigo. On peut se faire une idée de la dépréciation que les terres à indigo ont subie en mettant en parallèle la récolte fournie par un terrain vierge avec celle que fournie une terre fatiguée. Il y a, par conséquent, tout lieu de croire que si l'on traite les terres comme il convient, on obtiendra un rendement supérieur en indigo. Il n'est pas possible de laisser tous les ans la même terre sans engrais. Les meilleurs résultats seront obtenus en combinant l'assolement avec la fumure. Il sera alors possible, pour ces conditions, de régénérer en quelque sorte la fertilité des terres, qui auparavant étaient bonnes pour l'indigo, mais qui sont fatiguées par suite d'une culture trop intensive.

Les expériences que j'ai faites l'année dernière m'ont montré qu'une terre fatiguée, convenablement fumée, donnait une aussi belle récolte qu'une terre vierge. Le rendement en indigo des terrains actuellement épuisés peut donc être augmenté par l'emploi judicieux des matières fertilisantes.

Dans les circonstances actuelles, il est absolument indispensable de produire une grande quantité d'indigo à bon marché Réduire la production de l'indigo naturel serait rendre celle de l'indigo synthétique une nécessité matérielle. Dans un certain nombre de cas, il serait peut-être même avantageux d'abandonner les mauvaises terres, et, au moyen de méthodes de culture perfectionnées, d'augmenter le rendement d'indigo par acre de terre cultivée.

Quant à la question de la fumure, je puis dire que dans la plupart des cas il est possible de cultiver toujours la même plantation sur la même terre, pourvu que les principes nécessaires au développement de la plante lui soient fournis artificiellemeut. Dans une série d'expériences faites sur une vieille terre à indigo, j'ai constaté les résultats suivants : alors que les terrains non fumés dont on se servait comme comparaison donnaient un rendement de 9 seers, un des terrains fumés donna 22 seers, et, dans un autre cas, 29 seers contre 17 fournis par la terre non fumée. Il y avait donc augmentation de 140 % dans le premier cas, et de 63 % dans le second. Dans le premier cas il y avait augmentation de 118 % dans les feuilles, et dans le second de 40 %, ce qui prouve que dans les deux cas la quantité de matière colorante dans les feuilles avait augmenté. En combinant les résultats de ces diverses expériences, on peut espérer des résultats plus heureux, et je crois que, dans une saison favorable, l'augmentation de rendement pourra atteindre 100 à 120 %.

La culture de l'indigo est une de celles qui présentent le plus d'aléas. Les conditions atmosphériques, la température, les chenilles, etc., peuvent l'affecter à tel point qu'il est toujours impossible de faire des prévisions exactes. Les expériences ont montré que l'indigotier planté sur une terre convenablement fumée pousse plus rapidement que sur une terre non fumée, et qu'il est mieux en état de résister aux maladies. Elles ont également montré que la récolte peut être commencée plus tôt et qu'en général on peut obtenir trois ou quatre coupes, au lieu des deux coupes que l'on pratique aujourd'hui dans le Behar.

La question des assolements soulève la question des cultures indigènes. J'estime que ces dernières pourront donner aux planteurs des revenus suffisants pour leur permettre de vendre l'indigo à bon marché. Je conseille donc de renouveler les cultures d'une façon méthodique.

En ce qui touche aux cultures indigènes, on s'est demandé si le planteur ne ferait pas mieux d'opter pour elles, en abandonnant purement et simplement l'indigo. Je suis d'avis qu'il vaudrait mieux pratiquer ces cultures concurremment avec celle de l'indigo, et les considérer non pas comme des substituts de celle-ci, mais bien comme des auxiliaires. Il y a des terres qui ne conviennent pas à l'indigo, mais qui peuvent très bien convenir aux cultures indigènes. En pratiquant quelques-unes de ces cultures à l'aide d'engrais, et en choisissant de préférence celles qui ont un débouché en dehors du marché local, on pourra réaliser des bénéfices considérables, ce qui réduira d'autant les sacrifices pécuniaires que va nécessité la restauration de la culture de l'indigo.

Actuellement, les indigènes offrent de fortes primes pour les terres qui ont été fumées avec du résidu d'indigo, et qui conviennent très bien à la culture du tabac. Le résidu d'indigo est, en effet, un engrais très précieux pour cette culture ; mais sa production est limitée. Si donc on pouvait composer un engrais artificiel jouissant des mêmes propriétés que le résidu d'indigo, les planteurs réaliseraient d'importants bénéfices, puisque, ayant à leur disposition deux fumures au lieu d'une — le résidu d'indigo et l'engrais artificiel — ils pourraient ensemencer davantage. Or, la préparation d'un semblable engrais ne présente pas de difficultés, et de nombreux essais faits dans cette voie ont déjà donné des résultats très satisfaisants.

Les diverses cultures que l'on pourrait également entreprendre avec profit sont celles des graines oléagineuses. Au point de vue agricole, j'estime qu'il serait préférable, au lieu de vendre ces graines, de les traiter sur place pour en extraire l'huile. On obtiendrait ainsi un résidu, — le son — qui renferme un principe fertilisant et pourrait être employé à la fumure. Ce son est un excellent engrais, aussi bien pour l'indigo que pour d'autres plantes, et si on s'abstient de l'exporter, on conservera ainsi à la terre une fumure qu'il faudrait, dans le cas contraire, lui fournir artificiellement.

La question des semences est une des plus importantes et doit attirer l'attention de tous les planteurs d'indigo. Jusqu'ici, aucune tentative sérieuse n'a été faite pour obtenir de meilleures graines. Une culture bien dirigée et une sélection soigneuse donneront une meilleure plante qui fournira des rendements supérieurs. Je crois qu'il faudra avoir recours aux semences de l'indigotier du Natal ou de Java ; mais il est encore trop tôt pour l'affirmer d'une façon positive, puisque les expériences sont à peine commencées.

Une autre question est de savoir quelle quantité de graines il faudra planter pour obtenir de meilleurs résultats. Faudra t-il semer clair ou sarcler ? Les expériences que nous avions commencées l'année dernière ont échoué à cause des chenilles ; néanmoins, je suis porté à croire que les planteurs peuvent très bien poursuivre eux-mêmes ces essais en éclaircissant les rangs une fois que la plante sera bien développée.

Pour montrer la possibilité d'amélioration dans ce sens, il n'y a qu'à citer l'exemple de la betterave, dont le rendement en sucre a été considérablement augmenté grâce à une culture bien dirigée et à une sélection judicieuse. Pour la canne à sucre également, la sélection et la production de nouvelles variétés a permis d'augmenter de 16 $^0/_0$ le rendement en saccharose.

Il est donc démontré qu'il est possible de perfectionner la culture de l'indigo, et, si l'on accordait plus d'attention aux divers points que je viens de signaler, on pourrait produire une grande quantité d'indigo à un prix de revient moins élevé. Tout ce que nous voulons obtenir, par n'importe quelle manière, c'est l'augmentation du rendement en indigo, soit par la production d'un arbuste fournissant plus de matière colorante pour un poids donné de feuilles, soit par la production d'un arbuste donnant un plus grand rendement en feuilles, soit par la combinaison des deux moyens.

Au moyen d'engrais artificiels, nous avons déjà réussi à produire une plante portant plus de feuilles et à extraire de ces dernières une plus grande quantité de matière colorante. Quand, d'autre part, nous aurons une meilleure variété de plante et que nous emploierons une méthode de culture plus perfectionnée, nous pourrons arriver au résultat que nous poursuivons. Mais, pour faire les recherches nécessaires, il faut créer de nouvelles stations agronomiques. En vérité, je ne vois pas pourquoi nous n'obtiendrions pas, avec l'indigo, ce que d'autres ont réalisé pour un grand nombre d'autres cultures.

Enfin, M. Jules Karpelès a clos la discussion en prononçant les paroles suivantes :

M. Jules Karpelès. — Permettez-moi d'ajouter quelques mots aux discussions si intéressantes, mais purement techniques, de cette réunion. Il est peu probable que le conseil si désintéressé donné par le Dr Brunck (le Tolstoï Badois, Bienfaiteur de l'Humanité) aux planteurs, d'abandonner la culture de l'indigo, soit suivi de sitôt ; il le sera en tout cas moins tôt que ne

l'espérait ce bon docteur. Nous n'avons entendu parler ni de réduction dans la culture, ni de la fermeture d'aucune factorerie de Tirhoot.

M. Hancock vient de nous dire qu'avec un assolement bien entendu le produit ne sera pas affecté, et qu'en peu de compte la récolte d'indigo y gagnera, surtout lorsque le mouvement auquel nous assistons aujourd'hui aura reçu son plein effet. Ce mouvement, je tiens à le dire, doit son origine entièrement à l'initiative de M. B. Coventry, qui entreprit le premier des recherches sur les améliorations de culture de l'indigo, et qui, depuis deux ans, consacre une grande partie de son temps, toute son espérance et toute son énergie à entraîner ses voisins dans la même direction.

[Les démarches faites par la *Behar Printers Association* et l'*Indigo Improvement Syndicate* à la suite de cette Assemblée ont eu pour premier résultat d'obtenir du gouvernement de l'Inde, pour trois années, une subvention annuelle de 50 000 roupies, à l'effet d'étudier les perfectionnements à introduire dans la culture et la fabrication de l'indigo.]

Blanchiment de l'acide sulfurique commercial.

Par **M. G. A. Le Roy.**

(Pli cacheté déposé le 2 août 1889 à la *Société industrielle de Rouen*, par G. A. Le Roy, inscrit sous le n° 243.)

Je prends date par ce pli cacheté d'un nouveau procédé industriel de blanchiment de l'acide sulfurique commercial.

L'acide sulfurique ordinaire, tel qu'il est livré au commerce, présente le plus souvent, même fabriqué dans les meilleures conditions, une teinte brune plus ou moins prononcée, fort nuisible à une bonne apparence marchande.

J'ai fait un certain nombre d'essais en vue d'arriver à obvier à cet inconvénient et à obtenir la limpidité la plus parfaite et la teinte (?) de l'eau pure.

J'ai systématiquement écarté l'emploi de l'acide nitrique, comme oxydant des matières organiques causes de la coloration En effet : ou l'on introduit avec ce réactif dans l'acide en traitement une impureté *physiquement latente*, il est vrai, et moins préjudiciable par là même que la coloration détruite, mais cette impureté est *chimiquement* beaucoup plus nuisible et facilement décelable par des réactions très simples ($FeOSO^3$, brucine, diphénylamine, etc.) ; ou l'on est obligé de détruire au moyen du sulfate d'ammoniaque grillé, dans une opération subséquente les composés nitrés engendrés par l'action de l'acide nitrique sur les matières organiques. Ces deux opérations sont compliquées et exigent l'intervention d'une température assez élevée, surtout la destruction des AzO^n par $AmOSO^3$.

J'arrive au même résultat d'une manière beaucoup plus rationnelle de la façon suivante, *dont je revendique la priorité par ce pli cacheté.*

L'acide sulfurique 60°-66° Baumé, tel qu'il sort du vase de platine, de la cornue en verre, de la cuvette en plomb, est refroidi jusqu'à 50° à 60° degrés centigrades environ, puis traité dans des bacs en plomb, des auges en grès ou directement dans la *tourie d'expédition* par une quantité fort minime, variable selon la coloration (1 gramme à 0,05 ou moins par 100 kilogrammes d'acide) de permanganate de potasse ou plus économiquement de soude.

Le permanganate alcalin est ajouté en poudre fine, ou *en solution sulfurique*, mode d'emploi plus avantageux, puisqu'il permet une graduation volumétrique de la dose. — Ce réactif abandonne l'oxygène nécessaire à la combustion des matières organiques colorant l'acide et passe à l'état de sulfate de manganèse et de sulfate alcalin. Il est incolore à ces doses minimes.

Dans le cas où la quantité de permanganate laisserait une légère teinte rosée, anormale (inconvénient qui ne se produit pas en bonne marche), je détruis cette teinte par l'addition d'une très faible quantité d'acide oxalique en solution aquoso-sulfurique, ce réactif se dédouble en eau oxyde de carbone et acide carbonique sans laisser de résidu fixe.

Je ferai en terminant remarquer ceci : Le sulfate de manganèse introduit dans l'acide, *ipso facto*, ne constitue pas une impureté à proprement parler, étant donnée la faible quantité par rapport aux autres substances étrangères (PbO, $SO^3 - Fe^2O^3$, $3\ SO^3 - As^2O^3 - As^2O^5 - SeO^2 - SeO^3$) contenues dans l'acide et la difficulté de l'y caractériser dans ces conditions par l'analyse commerciale.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 avril. — Sur l'utilité scientifique d'une langue auxiliaire internationale. Note de M. Sebert.

L'utilité d'une langue internationale est incontestable, les nombreux essais faits pour créer une pareille langue sont restés jusqu'ici sans résultats pratiques. Le volapük, dont on a tant parlé à un moment donné, n'a pas répondu aux espérances qn'on avait fondé sur lui. Il n'en est pas de même de la nouvelle langue inventée par le Dr Lamenhof, de Varsovie, et désignée sous le nom d'*Esperanto*. Elle paraît devoir remplir les conditions voulues pour pouvoir être acceptée comme langue internationale. Il serait donc, pour en faciliter la propagation, indispensable que la question fût soumise à la prochaine réunion de l'Association internationale des Académies. C'est ce que propose M. Sebert.

— Sur les services que peut rendre aux sciences la langue auxiliaire internationale du Dr Lomenhof, connue sous le nom d'Esperanto. Note de M. Ch. Miray.

La langue auxiliaire l'Esperanto a une valeur linguistique intrinsèque qui a été sanctionnée par les suffrages d'hommes les plus éminents. Sa valeur pratique lui a déjà attiré 40 000 adeptes disséminés dans tous les pays. Elle ne comporte que seize règles et dix-sept terminaisons grammaticales, toutes si nettes et si simples qu'il suffit de dix minutes pour les lire et de la première application pour les graver irrévocablement dans la mémoire. Les difficultés orthographiques sont nulles aussi, parce que, d'une manière invariable, tout son émis se note et toute lettre écrite se prononce.

— M. Sibillot adresse une note relative à un aérostat dirigeable.

— M. Avérous adresse un mémoire relatif à un nouveau mode de propulsion des navires.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Raoult, doyen et professeur de Chimie à l'Université de Grenoble et membre correspondant depuis 1890. M. Raoult était surtout connu par ses recherches sur la cryoscopie.

— Généralisation de la loi de Trouton. Note de M. de Forcrand.

Lorsque le physicien irlandais Trouton formula, en 1844, la loi qui porte son nom, il ne fit que constater une relation empirique d'une certaine généralité, entre les chaleurs de vaporisation mesurées à la température d'ébullition normale et cette température comptée à partir du zéro absolu.

$$\frac{L}{T} = K.$$

En fait, K varie de 20 à 26.

En 1887, il ajoutait deux remarques fort importantes.

1° Les sels métalliques ammoniacaux dissociables fournissent pour $\frac{Q}{T'}$ des valeurs voisines des précédentes 27,8; 28,7; 29,1.

Q étant ici la chaleur de fixation du gaz ammoniac et T' la température (absolue) à laquelle le composé a une tension de 760 millimètres.

2° Si l'on calcule de même $\frac{Q}{T'}$ pour les composés dissociables suivants : Pd^2H,$CaOCO^2$,IrO^2,C^3Az^3,$CaOH^2O$, qui dégagent un gaz autre que le gaz ammoniac, on trouve encore 23; 23,4; 24,3; 27,8; 27,8; c'est-à-dire des valeurs presque identiques.

M. Le Chatelier établit de même que $\frac{Q}{T'} = \frac{Q_1}{T'_1}$ est une conséquence des lois de l'équilibre chimique.

Cependant, des travaux récents établissent que les nombres 24 et 26 de la loi de Trouton se rapportent à des composés anormaux, dont les molécules liquides sont condensées, tandis que les liquides normaux non polymérisés donnent une valeur assez constante, voisine de 20 à 21; que le quotient $\frac{Q}{T'}$, au contraire, donne un nombre voisin de 30 à 32 assez constant. De sorte que si la relation de M. Le Chatelier est exacte, on obtiendrait pour tous les corps :

Pour la vaporisation de	20 à 21
Pour la dissociation de	30 à 32

et la loi énoncée par ce dernier semble disparaître, et devient une loi analogue à celle de Trouton, comme l'a indiqué récemment M. Matignon pour les chlorures ammoniacaux.

Cependant, si on change l'énoncé de la relation de M. Le Chatelier et la valeur à attribuer à L, la loi de M. Lechatelier comprendra sans exception tous les phénomènes de vaporisation, de transformation allotropique et de dissociation et l'on aura :

$$\frac{L}{T} = \frac{L_1}{T_1} = \frac{Q}{T'} = \frac{Q'}{T'_1}.$$

Dans la formule de Trouton, L désigne la chaleur de liquéfaction d'un corps gazeux quelconque. Dans celle de M. Le Chatelier :

Q comprend en réalité trois termes distincts.

L, chaleur de liquéfaction d'une molécule gazeuse.

S, chaleur de solidification de cette molécule liquide.

q, chaleur de combinaison de cette molécule solide avec un corps solide pour former un composé solide sans changement d'état physique. C'est une chaleur de solidification supplémentaire. On peut donc poser l'égalité :

$$\frac{L}{T} + \frac{S}{T} = \frac{L + S}{T} = \frac{L + S + q}{T'},$$

q étant toujours positif et T' toujours plus grand que T.

On a alors la loi générale suivante :

Dans tous les phénomènes physiques ou chimiques, la chaleur de solidification d'un gaz quelconque est proportionnelle à sa température de vaporisation sous la pression atmosphérique.

Cette loi ne peut être vérifiée dans toute sa rigueur que pour l'acide carbonique, parce que son point de fusion — 78°,5 est précisément le même que son point d'ébullition sous la pression de 760 millimètres. Pour tous les autres cas, il existe un intervalle plus ou moins considérable entre la température de solidification et le point d'ébullition, ce qui rend difficile le contrôle de la loi.

— Nouvelle méthode permettant de caractériser les matières colorantes. Application aux indophénols. Note de MM. Camichel et Baysac.

Les conclusions de cette note sont les suivantes :

Quant un azote tertiaire est remplacé par un azote primaire, le minimum de transparence se déplace vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre, quel que soit le dissolvant.

Une substitution en ortho dans le phénol dont dérive l'indophénol, produit un déplacement considérable du minimum de transparence, quel que soit le dissolvant. Ce déplacement peut dépasser le précédent.

L'importance de ces substitutions se trouve aussi mise en évidence. Une substitution en méta dans le phénol, dont dérive l'indophénol, produit un déplacement très fusible, du minimum de transparence, vers le rouge ou vers le bleu ; ce déplacement est souvent nul, il diffère peu des erreurs expérimentales, la conclusion subsiste, quel que soit le dissolvant.

Si l'on prend comme abscisses les longueurs d'onde et comme ordonnées les coefficients de transmission, on obtient des courbes paroboliques dont la convexité est tournée vers l'axe des abscisses. Pour caractériser des matières colorantes, on détermine le point le plus bas de cette courbe, c'est-à-dire le minimum de transparence. Ce point se détermine avec exactitude en coupant la courbe par une série de cordes parallèles à l'axe des abscisses. Le diamètre conjugué de ces cordes, obtenu en joignant leurs milieux, est rectiligne dans un intervalle assez grand.

— Sur la réaction de benzophénones amidées substituées et des amines aromatiques en milieu sulfurique. Note de M. Lemoult.

En milieu sulfurique, les benzophénones amidées substituées donnent, avec certaines amines aromatiques, à l'exclusion des autres, des produits de réaction qui sont des matières colorantes. Les seules amines qui sont capables de cette réaction sont celles qui ont au moins deux noyaux aromatiques, fixées directement sur l'azote ; il faut, en outre, que l'un de ces noyaux soit un phényl, et qu'il ait sa position para libre (l'azote étant en 1) ; dans ce cas, la soudure des 2 molécules se fait en cet endroit.

— Angle limite de numération des objets et mouvements des yeux. Note de MM. André Broca et D. Sulzer.

— La résistance des moutons algériens à la clavelée est-elle héréditaire ? Note de M. Pourquier.

D'après les expériences tentées sur des moutons d'Algérie, la résistance de ces derniers à la clavelée n'est pas héréditaire ; mais est la résultante des conditions de milieu dans lesquelles vivent les animaux.

— Sur la *koswite* nouvelle pyroxénite de l'Oural. Note de MM. Duparc et Pearce.

Une nouvelle roche de couleur foncée noirâtre ou verdâtre, plus ou moins grossièrement grenue, paraissant, à l'œil nu, principalement formée de pyroxène lamellaire, a été découverte dans la région de l'Oural moyen qui, dans le district de Solikamsk, forme le bassin supérieur de la rivière Kosswa et de ses principaux affluents. Au microscope, les éléments constitutifs sont le diallage, l'olivine, la hornblende, la magnétite et les spinelles chromifères.

— Sur la pluie de sang observée à Palerme dans la nuit du 9 au 10 mars 1901. Note de M. Stanislas Meunier.

L'examen chimique de la substance constitutive de cette pluie de sang a permis de constater qu'elle était composée de sable, de carbonate de chaux, d'argile, de matière organique et d'eau. Les autres caractères qu'elle présente coïncident avec ceux qui ont été déjà signalés dans les pluies de sang antérieurement décrites et l'on doit croire qu'il s'agit de la chute de matériaux arrachés par les remous atmosphériques au sol du Sahara.

— M. Gay-Lancermin adresse une note : « Sur l'oxydation du protosulfure de fer. »

Séance du 15 avril. — M. le Président souhaite la bienvenue à MM. les membres des Académies étrangères, délégués à l'Assemblée générale de l'Association internationale des Académies et qui assistent à la séance.

— Nouvelles recherches relatives à l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent. Par M. Berthelot.

Il résulte de cette note que l'eau oxygénée, en réagissant sur l'oxyde d'argent, formerait d'abord un bioxyde Ag^2O^2 extrêmement instable. Ce bioxyde se décompose presque immédiatement, en donnant lieu à deux réactions simultanées. Une partie se résout immédiatement en argent et oxygène, tandis qu'une partie se décompose d'une façon moins complète, en régénérant à la fois de l'oxygène et du protoxyde d'argent, lequel demeure combiné avec une autre fraction du bioxyde en donnant Ag^4O^3. Enfin, cette dernière combinaison se décomposerait lentement, ce qui produit une troisième phase de décomposition.

— Sur la puissance représentative d'une portion finie de courbe continue. Note de M. Lippmann.

Commissions des prix pour 1901.

Prix Plumey : MM. de Bussy, Leauté, Guyon, Maurice Lévy, Sebert.

Prix Fourneyron : MM. Maurice Lévy, Sarrau, Leauté, Boussenesq, Sebert.

Prix Pierre Guzman : MM. Lœwy, Janssen, Wolf, Callandreau, Faye.

Prix Lalande : MM. Lœwy, Janssen, Callandreau, Faye, Wolf, Radau.

Prix Walz : MM. Lœwy, Janssen, Callandreau, Wolf, Faye.

Prix Lacaze (Physique) : MM. Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle, Cailletet, Berthelot, d'Arsonval.

Prix Gaston Planté : MM. Cornu, Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle.

Prix Kastner-Boursault : MM. Mascart, Lippmann, Cornu, Becquerel, Violle.

Prix Montyon (Statistique) : MM. Haton de la Goupillière, Laussedat, de Freycinet, Rouché, de Jonquières, Brouardel.

Prix Jecker : MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller.

— Sur la décomposition des fonctions méromorphes en éléments simples. Note de M. E. Borel.

— Sur les racines des équations transcendantes. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur la fraction continue de Stieltjes. Note de M. H. Padé.

— Sur les groupes d'opérations. Note de M. G. A. Miller.

— Action des rayons du radium sur le sélénium. Note de M. Eug. Bloch.

L'action des rayons du radium sur le sélénium est du même ordre de grandeur que celle de la lumière et des rayons de Röntgen, elle diminue sa résistance électrique.

— Décharge disruptive dans les électrolytes. Note de MM. A. Broca et Turchini.

La conductibilité des électrolytes ne s'établit qu'au bout d'un certain temps et pour des fréquences suffisantes, les électrolytes sont de purs diélectriques. Il est donc naturel qu'ils soient transparents pour la lumière.

— Sur les étincelles oscillantes. Note de M. G. A. Hemsalech.

— De la recherche des alcaloïdes par voie microchimique. Note de MM. Pozzi-Escot.

L'acide picrique, réactif général des alcaloïdes, n'a pas la valeur que M. Popoff a cherché à lui attribuer comme réactif microchimique.

— Sur la flore des Mousses des cavernes. Note de MM. Géneau de Lamarlière et J. Maheu.

— Sur la taille rationnelle des végétaux ligneux. Note de M. Kövessi.

— Sur l'existence probable d'une mer récente dans la région de Tombouctou. Note de M. Aug. Chevalier.

L'auteur a trouvé, dans les environs de Tombouctou, un certain nombre de coquilles marines, appartenant aux genres *Marginella* et *Columbella* et vivant actuellement sur les côtes de la Sénégambie et de la Méditerranée. Ces coquilles seraient fossiles; elles sont de taille plus petite que les exemplaires de nombreuses régions des côtes de l'Océan existant dans les collections conchyliologiques du Muséum. On a rencontré aussi depuis longtemps diverses coquilles marines dans la région des Chotts tunisiens.

Séance du 22 avril. — Sur les résidus et les périodes des intégrales doubles de fonctions rationnelles. Note de M. E. Picard.

— Sur un appareil destiné à entraîner une plaque photographique qui reçoit l'image fournie par un sidérostat. Note de M. G. Lippmann.

— Sur l'existence d'azotures, argonures, arséniures et iodures dans les roches cristalliniennes. Par M. Armand Gautier.

Les roches cristalliniennes, chauffées à 100° avec de l'acide phosphorique sirupeux, cèdent de l'ammoniaque à ce dernier et dégagent de l'azote et de l'argon. La recherche de l'iode a montré que la présence et la proportion de ce métalloïde étaient très variables. De la série de longues recherches, entreprises sur les produits gazeux que donnent les roches ignées, M. Armand Gautier conclut que l'examen des parties accessoires de ces roches, sulfosilicates, azotures, argonures, iodures, arséniures, borures, donne la clef de la minéralisation des eaux thermales qui en sortent. L'ammoniaque provenant de la décomposition des azotures réagit à chaud sur l'acide carbonique et à l'hydrogène sulfuré et donne des sulfocyanures, il y a, en outre, formation de dérivés amidés complexes, provenant de l'action réciproque de l'oxyde de carbone, produit de réduction de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'hydrogène en présence de la porosité des roches. Toutes les combinaisons plus ou moins compliquées qui prennent naissance, produiraient donc des composés organiques, ce qui explique l'origine de ces derniers dans les roches ignées.

— Analyse de la dépense du *Travail moteur* de la machine qui soulève le poids de l'homme occupé à faire du travail résistant sur la roue de Hirn. Comparaison avec la dépense qu'entraîne ce même travail moteur accompli par l'homme en soulevant lui-même son poids sur la roue. Par M. A. Chauveau.

— De la propagation des discontinuités dans un fluide visqueux. Extension de la loi d'Hugoniot. Note de M. P. Duhem.

Commissions pour les prix.

Prix Lacaze (Chimie) : MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller, Berthelot, Hautefeuille, Dehérain.

Prix Delesse : MM. Marcel Bertrand, Fouqué, Michel Lévy, de Lapparent, Gaudry.

Prix Gay : MM. Bonnier, Van Tieghem, Bornet, Guignard, Prillieux.

Prix Bordin (Sciences physiques) : MM. Guignard, Van Tieghem, Bonnier, Bornet, Prillieux.

Prix Desmazières : MM. Guignard, Van Tieghem, Bornet, Bonnier, Prillieux.

Prix Montagne : MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux.

Prix Thore : MM. Bornet, Guignard, Bonnier, Van Tieghem, Prillieux.

Prix de la Fons-Melicocq : MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux.
Grand Prix des Sciences physiques : MM. Perrier, De Lacaze, Duthiers, Filhol, Chatin, Giard.
Prix Savigny : MM. Filhol, Perrier, De Lacaze, Duthiers, Giard, Chatin.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un grand ouvrage de M. Retzius, intitulé : « Biologische Untersuchungen neue Folge », formant 9 volumes avec planches.

— Sur une question relative au déplacement d'une figure de grandeur invariable. Note de M. Bricard.

— Sur les fonctions entières de plusieurs variables et les modes de croissance. Note de M. Emile Borel.

— Quelques isothermes de l'éther entre 100° et 206°. Note de M. Ed. Mack.

— Recherches cryoscopiques. Note de M. Paul Chroustchoff.

L'auteur donne quelques modifications qu'il a apportées au thermomètre électrique de MM. Callendar et Greffiths, ainsi qu'à la méthode employée par Raoult pour la détermination du point de congélation d'un dissolvant modifié par des corps dissous.

— Sur un nouveau système d'ampèremètres et de voltmètres indépendants de l'intensité de leur aimant permanent. Note de M. P. Weiss.

— Sur l'influence de self-induction sur les spectres d'étincelle. Note de M. Hemsalech.

— Oscillations périodiques produites par la superposition d'un courant alternatif au courant continu dans un arc électrique. Note de M. Kœnig.

— Sur un appareil qui imite les effets des fontaines lumineuses. Note de M. Trouvé.

— Sur l'hydrure de baryum. Note de M. Guntz.

En chauffant vers 1 400° de l'amalgame de baryum dans un courant d'hydrogène, on obtient de l'hydrure de baryum fondu, d'aspect grisâtre, à cassure cristalline. Ce corps est très stable et ressemble, par ses propriétés, aux hydrures de calcium et de lithium. Sa densité est 4,21 à 0°. Il fond vers 1 200° et se vaporise déjà partiellement à cette température. L'eau le décompose en hydrogène et baryte hydratée. L'air humide l'altère. Chauffé dans un courant d'azote un peu au-dessus du rouge, il donne de l'azoture de baryum. Cette réaction permet d'obtenir de l'azoture de baryum exempt de mercure, mais non de fer. En effet, chaque fois que l'on chauffe, soit BaHg, soit BaH^2, dans une nacelle de fer pour obtenir Ba^3Az^2, il se produit une grande quantité d'azoture de fer Fe^3Az^2, dont la proportion semble s'accroître avec la température de l'expérience.

— Dosage de l'azote nitrique dans les eaux au moyen du chlorure stanneux. Note de M. Henriet.

Ce procédé de dosage est basé sur la réduction des nitrates par le chlorure stanneux et leur transformation en hydroxylamine. Il reste à déterminer la portion de chlorure stanneux non passée à l'état de perchlorure au moyen d'une solution d'iode. La solution de chlorure stanneux est faite avec 14 grammes d'étain pur, dissous dans HCl pur et additionné de cet acide pour faire 1 litre.

On conserve la solution dans une atmosphère de CO^2. La solution d'iode est faite avec 8 à 9 gr. d'iode, additionnée de 20 gr. d'iodure de potassium ; on titre à l'hyposulfite. On opère sur 50 centimètres cubes d'eau, que l'on évapore à sec (100°) dans un ballon de 125 cc. On introduit le chlorure stanneux, on chauffe à l'ébullition pendant 10 minutes. On opère parallèlement avec un ballon ne contenant pas de nitrate et dont le but est de fournir une lecture repère. Le ballon, qui doit être muni d'un bouchon en caoutchouc percé d'un trou dans lequel est fixé un tube de verre, muni d'un tube en caoutchouc, est mis en communication immédiatement après la fin de l'ébullition avec un appareil à acide carbonique, puis est laissé refroidir, la même opération a lieu avec le ballon repère.

On additionne de 10 centimètres cubes d'eau distillée, puis de quelques gouttes d'empois d'amidon et l'on verse la solution iodée jusqu'à persistance de la coloration bleue. Si n est le nombre de centimètres cubes d'iode exigé par le repère, et n' celui qu'exige l'essai, le nombre de milligrammes d'azote nitrique par litre d'eau sera (a étant la valeur en azote de 1 centimètre cube d'iode) :

$$x = \frac{(n - n') \times a \times 1000}{50}.$$

Il faut, pour obtenir des résultats satisfaisants, que la prise d'essai ne contienne pas plus de 1,5 millig. d'azote environ. Les matières organiques sont sans influence sur les résultats.

— Action de divers alcools sur quelques acétals d'alcools monovalents. Note de M. Marcel Délépine.

Les recherches thermochimiques montrent que les acétats d'alcools monovalents sont engendrés suivant une réaction qui dégage une quantité de chaleur paraissant s'accentuer avec le poids moléculaire de l'alcool, tandis que pour les acétals d'alcools plurivalents, cette quantité augmente sûrement. Il résulte de là que si l'on met un acétal en présence d'un alcool, il pourra y avoir déplacement plus ou moins complet de l'alcool de l'acétal initial. C'est ce que l'expérience confirme.

— Sur trois nouveaux alcaloïdes du tabac. Note de MM. A. Pictet et A. Rotschy.

Trois nouveaux alcaloïdes ont été retirés du tabac du Kentucky. Deux d'entre eux sont peu volatils avec l'eau, ils ont pu être extraits des jus de tabac par l'éther ou le chloroforme après entraînement de la nicotine par la vapeur d'eau. En soumettant le produit de cette extraction à une série de distillations fractionnées, ont est arrivé à séparer deux fractions bien définies, l'une bouillant à 266°-268° ; l'autre, plus petite, passant entre 300 et 310°. Cette dernière se solidifie par refroidissement La première fraction contient un alcaloïde liquide $C^{10}H^{12}Az^2$, la *nicotéine.* C'est une base énergique à odeur de persil, sa densité à 12° est égale à 1,0778, elle est soluble en toutes proportions dans l'eau. Elle dévie à gauche la lumière polarisée $\alpha_D = -46°,41$. Ses sels sont lévogyres.

L'alcaloïde solide forme, après cristallisation dans l'alcool faible, de petites aiguilles prismatiques, fusibles à 147-148°. C'est la *nicotelline* $C^{10}H^8Az^2$, elle est peu soluble dans l'eau et l'éther, sa réaction est neutre, elle fournit des sels bien cristallisés et un bichromate très peu soluble.

Un troisième alcaloïde a été retiré de la nicotine brute obtenue par entraînement par l'eau. On l'isole en traitant par l'acide nitreux qui fournit une nitrosamine huileuse, dont on retire la base par HCl bouillant. C'est la *nicotimine* isomère de la nicotine, elle bout à 250-255°. C'est une base secondaire.

— Action de la phénylhydrazine et de l'hydrazine sur les deux butyrylacétates de méthyle isomères. Note de M. Bougert.

La phénylhydrazine, en réagissant à chaud sur le *c*-butyrylacétate de méthyle, donne l'*acétylphénylhydrazide*, fondant à 126-127° de la *propylphénylméthylpyrazolone* $C^{12}H^{14}Az^2O$, fusible à 108° et distillant à 200° sous 10 millimètres; enfin, un corps fondant à 346°, insoluble dans les dissolvants neutres possédant la formule $C^{12}H^{13}Az^2O$, c'est le *bispyrazolone*.

L'o-butyrylacétate de méthyle dans les mêmes conditions la *butyrylphénylhydrazide*, fusible à 102°, la méthylphénylpyrazolone, fusible à 125°.

L'hydrazine donne, avec le *c*-butyrylacétylacétate de méthyle, le propylméthylpyrazolcarbonate de méthyle, fusible à 179° C. sous 10 millimètres, qui, saponifié par la potasse à 20 $^0/_0$, donne l'acide propylméthylpyrazolcarbonique, fusible à 226°. Ce dernier, chauffé au-dessus de son point de fusion, se décompose en donnant le pyrazol correspondant.

Avec l'o-butyrylacétate de méthyle et l'hydrazine, on obtient la méthylpyrazolone, fusible à 215-216°. La solution, qui a laissé déposer la méthylpyrazolone, renferme de la butyrylhydrazine, fusible à 83°, très soluble dans l'acétone.

— Sur l'acide paraoxyhydratropique. Note de M. Bougault.

L'acide paraoxyhydratropique est isomère avec l'acide parahydrocoumarique, qui est identique avec l'acide phlorétique. On l'obtient en diméthylant son éther, que l'on obtient à partir de l'anéthol. On prend : acide iodhydrique D = 1,50, 80 grammes; iode, 40; phosphore rouge, 8; acide paraméthoxyhydratropique, 20, et on chauffe à l'ébullition pendant trois quarts d'heure. L'acide obtenu fond à 130°, cristallise anhydre; il est inactif sur la lumière polarisée lorsqu'il dérive de l'acide méthylé inactif. Cependant, la morphine le dédouble et donne des sels inégalement solubles. Le gauche a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -71°$. Il diffère de l'acide parahydrocoumarique, ainsi que le démontre l'examen comparatif des sels des éthers des dérivés substitués, etc.

— Nouvelles réactions des dérivés organométalliques. Note de M. Blaise.

Les dérivés organomagnésiens réagissent en deux phases sur le cyanacétate d'éthyle pour donner naissance à des éthers β-cétoniques.

$$(1)\quad CH^3.CH^2.MgI(C^2H^5)^2O + CAz-CH^2-CO^2C^2H^5 = CH^3-CH^3 + CAz-CH\left\langle\begin{array}{l} MgI(C^2H^5)^2O \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right.$$

$$(2)\quad CAz-CH\left\langle\begin{array}{l} MgI(C^2H^5)^2O \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. + CH^3-CH^2MgI(C^2H^5)^2O = CH^3-CH^2-C\left\langle\begin{array}{l} Az-MgI(C^2H^5)^2O \\ CH\left\langle\begin{array}{l} MgI(C^2H^5)^2O \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \end{array}\right.$$

enfin, ce dernier dérivé décomposé par l'eau donne l'éther β-cétonique.

Cette méthode est générale. Les éthers propionyl et butyrylacétiques ainsi obtenus sont liquides; le bisulfite s'unit au premier et non au second, qui fournit par contre un dérivé magnésien bien cristallisé fusible à 156-157°. L'éther acétylacétique donne, avec la semicarbazide, une semi-carbazone tandis que les homologues produisent avec ce réactif des carbamylpyrazolones, et avec la phénylhydrazine ils donnent les pyrazolones correspondantes et des bispyrazolones quand la phénylhydrazine est en excès. Le propionylacétate d'éthyle bout à 91-92° sous 17 millimètres ou à 191° sous la pression atmosphérique. La carbamylpyrazolone fond réellement à 197° et labiséthylphénylpyrazolone fond à 335°.

Le butyrylacétate d'éthyle bout à 104° sous 22 millimètres, la carbamylpyrazolone fond à 189°, la phénylpyrazolone à 109-110°, et la bispyrazolone ne fond au-dessus de 335°.

— Sur une nouvelle base dérivée du glucose. Note de MM. Maquenne et Roux.

En réduisant la glucosoxime en solution aqueuse au dixième par l'amalgame de sodium 3 $^0/_0$ à une température voisine de 0°, on obtient une nouvelle base, la glucamine, qui est cristallisée d'une façon confuse et fond à 127°-128°, elle répond à la formule $C^6H^{15}AzO^5$. Elle est très soluble dans l'eau, peu soluble, même à chaud, dans l'alcool et l'éther. Son pouvoir rotatoire α en solution aqueuse à 10 $^0/_0$ est égal à 8° à gauche, sans multirotation ; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling ; c'est une base forte. Son oxalate est le seul sel obtenu à l'état cristallin. Elle semble se comporter comme une amine primaire.

— Action des éthers alcoylcyanacétiques sur les chlorures diazoïques. Note de M. G. Favrel.

Les éthers alcoylcyanacétiques réagissent sur les chlorures diazoïques en donnant des hydrazones. Le méthylcyanacétate de méthyle, fournit avec le chlorure de diazobenzène, la phénylhydrazone α-nitrile pyruvique qui chauffé avec la soude hydroalcoolique, se transforme en acide phénylhydrazone α-pyruvique fusible à 181°-182°. Avec le diazoparatoluène, on obtient la paratoluylhydrazone-α-nitrilepyruvique fondant à 166°-167°, le diazoorthotoluène donne l'orthotoluylhydrazone-α-nitrilepyruvique qui fond à 131-132°.

L'éthylcyanacétate d'éthyle, en réagissant sur le chlorure de diazobenzène, forme la phénylhydrazone-α-nitrile butyrique. Les chlorures de diazo para et orthotoluène donnent, dans les mêmes conditions, les paratoluylhydrazone-α-nitrile butyrique fondant à 143-144° et l'o-toluylhydrazone-α nitrile butyrique fondant à 114°-115°.

— Réduction des matières colorantes azoïques nitrées. Note de M. Rosenstiehl.

Le rouge Saint-Denis est obtenu par diazotation de la métaazooxyorthotoluidine et en copulant ce diazo avec l'α sulfo α-naphtol. La métaazooxyorthotoluidine s'obtient par la réduction de la métanitro-orthotoluidine au moyen de la poudre de zinc et de la soude. Mais la nitramine étant à peu près inso-

luble dans la liqueur alcaline et la poudre de zinc l'étant tout à fait, il en résulte que la réaction n'est pas nette et que les rendements en azoxyamine sont faibles. Il fallait donc essayer de faire entrer au préalable la nitramine dans une combinaison soluble en milieu alcalin, et d'y faire agir ensuite des réducteurs solubles dans les mêmes conditions. Pour engager une amine dans une combinaison soluble dans l'eau alcaline, on la diazote et l'on copule le diazo dérivé avec un sulfonaphtol. Cette combinaison, dissoute dans l'eau alcaline et mise en présence de réducteurs tels que protoxyde d'étain, l'acide arsénieux, la formaldéhyde ou le glucose, se convertit rapidement vers 50° C. ou 60° C. en dérivé d'azoxyamine. Avec le glucose les rendements sont quantitatifs. La transformation ne s'annonce pas par un changement de couleur ; la matière première et le produit de la réaction sont rouges tous les deux. Mais tandis que le premier teint uniquement la laine, et cela seulement en bain acide, le dérivé de l'azoxyamine teint le coton en bain alcalin et ne teint pas la laine. Cette réaction a été généralisée, et l'on a reconnu que les métanitramines conduisent à des dérivés d'azooxyamines de même couleur, mais de propriétés tinctoriales différentes ; les paranitroamines, au contraire, conduisent à des colorants qui diffèrent de la matière première par la couleur et par les propriétés tinctoriales ; enfin, que les orthonitramines donnent naissance dans les mêmes conditions, à des composés incolores qui ne sont plus des composés azoïques. Quand on essaie de pousser plus loin l'action du glucose dans le but d'enlever le dernier atome d'oxygène qui caractérise les azoxyamines, la réaction s'accomplit dans un sens différent, on obtient une diamine. Enfin, cette réaction a permis de préparer une nouvelle paraazoamine ; c'est la paraazoorthotoluidine fondant à 218°-220° cristallisée en aiguilles brunes.

— Sur deux nouveaux acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique. Note de MM. Ch. MOUREU et DELANGE.

En faisant réagir les éthers chlorocarboniques sur les dérivés des soudes des hydrocarbures acétyléniques on a obtenu deux nouveaux acides sous forme d'éther.

L'acide amylpropiolique $C^5H^{11}C \equiv C\,CO^2H$ est liquide incolore sirupeux $D = 0{,}9677$ à 18°, solidifiable vers 75° distillant à 149, 149°,5 sous 20 millimètres. Chauffé à l'air libre il se décompose en donnant de l'œnanthylidène et de l'acide carbonique. L'acide s'obtient par saponification sans employer d'excès d'alcali. Si l'on veut préparer les éthers par l'action de HCl sur une solution alcoolique de l'acide on obtient presque exclusivement, du moins avec les alcools méthylique et éthylique, les éthers de l'acide amyl-β-chloracrylique. Il est préférable d'employer le chlorure d'acide correspondant. Traité par l'amalgame de sodium en présence de l'alcool absolu bouillant l'acide amylpropiolique donne l'acide caprylique.

L'acide hexylpropiolique $C^6H^{13}C \equiv C - CO^2H$ est sirupeux, incolore $D = 0{,}9644$ à 0° se congèle dans le chlorure de méthyle en feuillets blancs qui fondent vers — 10°. Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'alcool absolu à l'ébullition, l'acide hexylpropiolique donne par fixation de 4 atomes d'hydrogène de l'acide pélargonique distillant à 251°, 254° (corr.).

— Sur l'origine indoxylique de certaines matières colorantes rouges des urines (indirubine). Note de M. MAILLARD.

— Calcul du mouillage et de l'écrémage dans les analyses de lait. Note de MM. LOUISE et RIQUIER.

E = rapport existant entre le poids du beurre enlevé par écrémage et le poids total de beurre primitivement contenu dans le lait ; μ = rapport entre le volume d'eau mélangé au lait à la suite de l'écrémage et le volume total du mélange.

$E_1 b_1 s_1 c_1 f$ = les poids respectifs de l'extrait, de beurre, du sucre, des cendres et caséine contenus dans le volume 1 avant falsification. $E'b's'c'f'$ poids analogues après falsification. Ces quantités se déterminent sur le lait incriminé et sur un lait témoin, c'est-à-dire un lait de même origine pris à l'étable en présence des autorités.

f et f' sont liées aux précédentes par les relations.

$$(1) \qquad E = b + s + c + f, \qquad E' = b' + s' + c' + f'.$$

Si v désigne la diminution qu'a éprouvée l'unité de volume du lait par suite de l'écrémage, après ce dernier l'unité de volume contient, en éléments, les poids respectifs

$$b_1 = \frac{b(1-\varepsilon)}{1-v} \qquad s.\ c.\ f.\ (^1),$$

et après mouillage effectué ultérieurement, on a

$$(2)\ b' = \frac{b(1-\varepsilon)(1-\mu)}{1-v}, \quad (3)\ s' = s(1-\mu), \quad (4)\ c' = c(1-\mu), \quad (5)\ f' = f(1-\mu),$$

en ajoutant membre à membre (3), (4), (5), on obtient en tenant compte de (1)

$$E' - b' = (E - b)(1-\mu),$$

de 3, 4, et 6 on tire

$$\mu = 1 - \frac{s'}{s} = 1 - \frac{c'}{c} = 1 - \frac{E'-b'}{E-b}.$$

La valeur de μ étant connue on tire de (2)

$$(8) \qquad \frac{1-\varepsilon}{1-v} = \frac{b'}{b(1-\mu)}.$$

En désignant par h le second membre de (8), on a

$$h = \frac{b_1}{b} \times \frac{b'}{b_1(1-\mu)},$$

qui ne peut jamais dépasser l'unité dont le premier facteur est égal au plus à 1 et le second exactement égal à 1. Si $h = 1$ $b_1 = b$, il n'y a pas écrémage. Si, au contraire, $h < 1$ on a $b_1 < b$ et il y a écrémage. Pour en calculer la proportion, on remarque que v est supérieur à $b\varepsilon$, car le v contenant un poids de beurre $b\varepsilon$ et la densité du beurre étant inférieure à 1 le volume occupé par ce poids de beurre est supérieur à $b\varepsilon$ et à plus forte raison le volume de crème. En posant donc $v = b\varepsilon\alpha$, α désignant un nombre inconnu plus grand que 1, on tire de (8) $\varepsilon = \frac{1 - h}{1 - bh\alpha}$ (9) d'où à cause de $\alpha > 1$ $\varepsilon > \frac{1 - h}{1 - bh}$ (10) où $\varepsilon > \frac{b(1 - \mu) - b'}{b(1 - \mu) - bb'}$ (11). On a ainsi une limite inférieure de ε. Si $\alpha = 0$, c'est-à-dire si l'on ne tient pas compte de la diminution du volume due à l'écrémage. On a

$$\varepsilon > 1 - \frac{b'}{b(1 - \mu)}. \tag{12}$$

— La segmentation dans les Trochus. Note de M. Robert.

— Action des solutions isotoniques de chlorures et de sucre sur les œufs, de *Rana fusca*. Note de Me Rondeau Luzeau.

— Excitation des nerfs et des muscles par des ondes de courte durée. Note de M. Weiss.

— Action de l'alcool sur la sécrétion gastrique. Note de MM. Frouin et Molinier.

Les conclusions de cette note sont que l'alcool produit une hypersécrétion du suc gastrique par suite d'une action spéciale sur le système nerveux.

— Sur la seconde fermentation ou prise de mousse des vins de Champagne. Note de M. E. Monceau.

— Appareil de mensuration exacte du squelette et des organes donnant une image nette en radiographie. Note de M. Contremoulins.

— Sur l'origine et le mode de formation du fer oolithique de Lorraine. Note de M. Stanislas Meunier.

— M. Delitala adresse un mémoire de géodésie ayant pour titre *Détermination simultanée de deux stations inconnues*.

— Liste des candidats proposés pour la place devenue vacante dans la section de botanique par suite du décès de M. Adolphe Chatin.

En première ligne *ex æquo* par lettre alphabétique, MM. B. Renault et R. Zeiller. En seconde ligne, MM. Bureau, Costantin et Mangin.

Séance du 29 avril. — Sur la compensation mécanique de la rotation du champ optique fourni par le sidérostat et l'héliostat. Note de M. A. Cornu.

— Sur l'emploi de l'oxygène dans les ascensions à grandes hauteurs. Note de M. L. Cailletet.

L'emploi de l'oxygène permettrait aux aéronautes de pouvoir s'élever à de grandes hauteurs sans crainte des accidents d'asphyxie et malaise que la grande élévation produit.

— Sur la stabilité d'un système animé d'un mouvement de rotation. Note de M. P. Duhem.

— M. Zeiller est nommé membre de la section de Botanique en remplacement de feu M. Chatin par 35 suffrages contre 22 accordés à M. Renoult.

Commissions pour les prix.

Prix Montyon (*Médecine, chirurgie*) *:* MM. Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Marey, Bouchard, Chauveau, Roux, Brouardel, Ranvier.

Prix Barbier : MM. Bouchard, Guyon, Lannelongue, Guignard, d'Arsonval.

Prix Bréant : MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue.

Prix Godard : MM. Guyon, Lannelongue, Bouchard, Marey, d'Arsonval.

Prix Mège : MM. Bouchard, Marey, Guyon, Lannelongue, d'Arsonval.

Prix Lallemand : MM. Bouchard, d'Arsonval, Marey, Lannelongue, Ranvier.

Prix baron Larrey : MM. Bouchard, Guyon, Lannelongue, Marey, d'Arsonval.

Prix Montyon (*Physiologie expérimentale*) *:* MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Lannelongue, Guyon.

Prix Pourat: MM. Marey, d'Arsonval, Bouchard, Guyon, Lannelongue.

M. le secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : 1° Une brochure de M. Edmond Perrier ayant pour titre : *Henri et Alphonse Milne-Edwads;* 2° Un ouvrage de M. Chantre intitulé : *L'homme quaternaire dans le bassin du Rhône;* 3° La quatrième partie de la *Revue technique de l'Exposition universelle de 1900, Génie civil*, tome I, par M. Ch. Jacomet.

— Sur une généralisation de l'intégrale définie. Note de M. H. Lebesgue.

— Sur les intégrales analytiques des équations différentielles du premier ordre dans le voisinage de conditions initiales singulières. Note de M. Dulac.

— Sur les équations de certains groupes. Note de M. de Séguier.

— Sur les lois des montées de Belgrand et les formules du débit d'un cours d'eau. Note de M. Edmond Maillet.

— Isochores de l'éther de 1 centimètre cube à 1,85 c c. Note de M Ed. Mack.

Les valeurs du volume de l'éther, données dans une note précédente, vérifient la loi très simple de M. Amagat. A volume constant, l'augmentation de pression est proportionnelle à l'accroissement de température, ou bien : le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$ est fonction du volume seul. C'est-à-dire que les lignes d'égal volume ou *isochores* sont des droites $p = \alpha t + \beta$, α étant le coefficient de pression et β une fonction du volume seul également. Cette loi, malgré de légers écarts dus certainement à des erreurs de mesure, se vérifie encore pour une autre région.

— Sur la mesure de la période des oscillations électriques par le miroir tournant. Note de M. Décombe.

— Sur le spectre de bandes de l'azote dans l'étincelle oscillante. Note de M. G. A. Hemsalech.

— Mesure rapide des tensions superficielles. Note de MM. Ph. A. Guye et L. Perrot.

— Sur la variation de composition des eaux minérales et des eaux de source décelée à l'aide de la conductibilité électrique. Note de M. P. Th. Muller.

— Sur le myrcénol et sa constitution. Note de M. Ph. Barbier.

Le myrcénol obtenu par hydratation du myrcène est un alcool de formule $C^{10}H^{18}O$. C'est un liquide huileux, incolore, très odorant; se polymérisant lentement en devenant visqueux. Son point d'ébullition est situé à 99°-101° sous 10 millimètres, sa densité, à 14°,5 est 0,9012; son indice de réfraction à la même température et pour la race du sodium est $nd = 1,47787$ d'où sa réfraction moléculaire égale 48,35 (la réfraction calculée pour deux liaisons est égale à 48,60).

C'est donc un alcool acyclique à deux liaisons éthyléniques, ainsi que le montre sa réfraction moléculaire; de plus, sa formation à partir du myrcène prouve qu'il est tertiaire, Son odeur, son point d'ébullition ainsi que celui de son éther acétique (ébull. 110°-111° sous 10 millimètres), la facilité avec laquelle il se polymérise ne permettent pas de le confondre avec le licacéol. Oxydé par le mélange chromosulfurique il donne la diméthylcétone, une aldéhyde différente du lémonal dont l'oxime bout à 148°-150° C. sous 10 millimètres et la semicarbazone fond à 195-196°; de l'acide lévulique; pas de méthylhepténone. Une seconde expérience avec le permanganate à 1 %, puis avec le mélange sulfochromique, a donné de la diméthylcétone, des acides lévulique et succinique. Le myrcénol a donc pour formule

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C(OH)}} - CH = CH^2 \end{array}$$

et le myrcène

$$\begin{array}{l} CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - CH = CH^2 \end{array}$$

L'aldéhyde produit par oxydation du myrcénol provient de l'action déshydratante de l'acide sulfurique qui donne du myrcène, lequel s'oxyde ensuite pour donner l'aldéhyde en question.

— Sur le nitroacétate d'éthyle. Note de M. Wahl.

Parmi les produits de décomposition du nitrodiméthylacrylate d'éthyle α par le gaz ammoniac se trouve le nitroacétate d'éthyle qui, par réduction, donne du glycocolle caractérisé sous forme d'acide phénylhydantoïque γ, M. de Forcrand ayant indiqué certaines propriétés d'un nitroacétate d'éthyle qu'il aurait obtenu par action du nitrite d'argent sur le bromacétate d'éthyle, entre autres la formation de glycocolle. Les deux nitroacétates étaient-ils identiques ? Or, le corps de M. de Forcrand ne serait, d'après MM. Scholl et Schöfer, qu'un mélange d'éthers glycolique, oxalique, nitroso et nitroglycolique. Pour établir la constitution de l'éther nitroacétique il fallait donc chercher à l'obtenir par un procédé certain. Pour cela, on a eu recours au nitromalonate d'éthyle qui devait se décomposer par analogie avec l'éther nitrométhylmalonique de M. Franchimont en éther nitroacétique et acide carbonique. En effet, l'éther nitromalonique préparé par l'action de l'acide nitrique fumant sur le malonate d'éthyle est un corps huileux, bouillant à 127° sous 10 millimètres $d\frac{20}{4} = 1,1988$ $d\frac{0}{0} = 1,220$. Traité par une solution de potasse aqueuse, son sel potassique se décompose en acide carbonique et nitroacétate d'éthyle, identique à celui obtenu avec le nitrodiméthylacrylate d'éthyle-α.

— Préparation des éthers nitrobenzoylcyanacétiques isomériques, ortho, méta et para et du chlorure d'orthonitrobenzoyle cristallisé. Note de M. Mavrojannis.

En faisant réagir des quantités équivalentes aux poids moléculaires des chlorures de nitrobenzoyle et d'éther cyanacétique, on obtient les éthers ortho, méta et paranitrobenzoylcyanacétiques.

L'ortho est en cristaux prismatiques fusibles à 89°.

Le méta est en aiguilles soyeuses fusibles à 110°.

Le para cristallisé en aiguilles fines soyeuses fondant à 158°.

— Nouvelle réaction de la saccharine (sulfimide benzoïque). Note de M. Alex. Leys.

Cette réaction consiste à faire réagir sur le sulfate de cuivre ou mieux sur le perchlorure de fer à chaud de l'eau oxygénée; en présence de l'eau oxygénée, il se produit une magnifique coloration bleue. Le perchlorure de fer est fait avec 2 centimètres cubes de perchlorure à 30° Bé et 100 centimètres cubes d'eau; l'eau oxygénée avec 1 centimètre cube d'eau oxygénée à 10 vol et 200 centimètres cubes d'eau. On prend 5 centimètres cubes de liquide contenant la saccharine, on ajoute 2 gouttes de perchlorure puis 2 centimètres cubes d'eau oxygénée Au bout de 30 à 45 minutes, il y a production de coloration violette très apparente.

— Sur la migration des matières azotées et des matières ternaires dans les plantes. Note de M. G. André.

— Sur le voandzou. Note de M. Balland.

Le voandzou (glycine ou voandzia subterranea), est une légumineuse annuelle, originale de l'Afrique intertropicale, où sa culture, par les nègres, est aujourd'hui très répandue. Elle est moins commune dans l'Asie Méridionale, il ne semble pas qu'on la pratique beaucoup en Amérique, si ce n'est au Brésil, où le voandzou se nomme mandubi d'Angola. Le fruit du voandzou est une gousse à un grain qui mûrit dans le sol, comme l'arachide. L'échantillon examiné venait du poste de Bangasso Haut-Oubangui et figurait à l'Exposition de 1900 sous le nom de haricot-pistache. Les graines sont plus ou moins ovoïdes, à marbrures noires sur fond rouge foncé; l'ombilic est blanc non cerclé de noir. La farine est très blanche, rappelle la châtaigne après cuisson dans l'eau. Elle contient 18,60 % de matières azotées, 6 de matières grasses et 58,30 de substance amylacée.

— Contribution à la recherche microchimique des alcaloïdes. Note de M. Pozzi-Escot.

Cette note indique quelques formes cristallines microscopiques que la strychnine, la brucine, la quinine, la cocaïne, la codéine, l'atropine, la morphine donnent avec quelques réactifs, tels que les chlorures platinique et aurique ; l'iodure double de mercure et de potassium, l'iodure de potassium ioduré.

— Sur des phénomènes d'histolyse et d'histogénèse accompagnant le développement des tiematodes endoparasites de mollusques terrestres. Note de MM. Vaney et Conte.

— Sur une nouvelle sous-famille d'hémiptères marins, les hermatobatinæ. Note de MM. Coutière et Martin.

— Recherches sur les constantes physiques qui interviennent dans l'excitation électrique des nerfs. Note de M. G. Weiss.

— Mesure directe de la longueur d'onde dans le nerf à la suite d'excitations électriques brèves. Note de M. Aug. Charpentier.

— Influence de la stérilisation des milieux habités de l'air respiré et des aliments ingérés sur l'organisme animal. Note de MM. Charrin et Guillemonet.

Les conclusions de cette note sont des plus remarquables et nous les livrons à l'attention des antimicrobiens à outrance : *Quand on stérilise les milieux qu'il habite l'air qu'il respire, les aliments qu'il ingère, on fait fléchir la vitalité de l'organisme, sa résistance à la maladie.* C'est là une vérité que nous soutenons depuis longtemps.

— M. Pierre Carles adresse une note ayant pour titre : *La pourriture grise du raisin aurait-elle quelque rapport avec la présence des morilles dans les vignes* ?

— Quelques remarques sur les otolithes de la grenouille. Note de M. Marage.

Séance du 6 mai. — M. le ministre de l'Instruction publique adresse l'ampliation du décret du Président de la République approuvant l'élection de M. Zeiller.

— De l'influence de l'alimentation de la température, du travail et des poussières sur l'évolution de la tuberculose. Note de MM. Lannelongue, Achard et Gaillard.

— M. Zeuner est élu correspondant pour la section de mécanique et M. Oudemans pour la section de géographie et de navigation en remplacement de M. de Serpa-Pinto, décédé.

Commissions des prix.

Prix Philipeaux : MM. d'Arsonval, Marey, Chauveau, Van Tieghem, Bouchard.

Prix Lacaze (*Physiologie*) : MM. Marey, Bouchard, Guyon, Potain, d'Arsonval, Lannelongue, Chauveau, Van Tieghem, Giard.

Prix Montyon (*Arts insalubres*) : MM. Troost, Gautier, Moissan, Haller, Schlœsing.

Prix Wilde : MM. Cornu, Lœwy, Fouqué, Maurice Lévy, Berthelot.

Prix Cahours : MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Haller.

Prix Tchihatchef : MM. Grandidier, Perrier, Gaudry, Bouquet de la Grye, Filhol.

Prix Jean Reynaud : MM. Bouquet de la Grye, Gaudry, Lannelongue, Cornu, Sarrau.

— Le dernier signe de la vie : son application à l'homme. Note de M. Waller.

Nouvelles expériences sur l'emploi de courants électriques pour déterminer si un sujet est mort.

— La variation thermique des eaux. Note de M. Forel.

L'étude de la variation thermique des eaux a permis de formuler la loi suivante : L'amplitude de la variation thermique annuelle est fonction de la latitude.

— Application du photomètre à coin à la mesure des grandeurs photographiques des étoiles. Note de M. B. Baillaud.

— Nébuleuses nouvelles découvertes à l'Observatoire de Paris. Note de M. Bigourdan.

— Sur une classe particulière de surfaces réglées. Note de M. Demoulin.

— Sur la déformation continue des surfaces. Note de M. Tzitzeica.

— Sur les séries de Taylor et les étoiles correspondantes. Note de M. Desaint.

— Procédé pratique pour la correction de l'erreur secondaire des chronomètres. Note de M. Ch. Ed. Guillaume.

— Sur l'existence des courants ouverts. Note de M. Crémieu.

— Sur l'osmose à travers la membrane de ferrocyanure de cuivre. Note de M. Flurin.

De cette note, il ressort que la vitesse d'osmose n'est pas, comme la pression osmotique, indépendante de la surface et de l'épaisseur de la membrane, mais varie notablement suivant les vases employées. Remarquons que l'urée a passé, en grande partie, dans le liquide extérieur, tandis que les autres substances, antipyrine, amygdaline, saccharose, etc., n'ont pas traversé la membrane d'une quantité appréciable ; il en résulte que la pression accusée par l'urée est dix fois plus petite que celle indiquée par le calcul (au point de vue physiologique et pathologique ce fait a une importance considérable et prouve avec quelle facilité l'urée traverse la membrane et que, par conséquent, il est absurde d'admettre que le carbonate d'ammoniaque est changé en urée dans l'organisme parce que le premier est tonique, tandis que le second ne l'est pas. C'est là un argument de M. Bouchard. Or, la toxicité n'a rien affaire ici, c'est tout simplement à cause du grand pouvoir osmotique de l'urée. Du reste, il est à remarquer que l'urée a un poids moléculaire qui diffère très peu de celui du chlorure de sodium. Urée = 60 et $NaCl$ = 58,5. Or, le chlorure de sodium est un des corps le plus osmotiques que l'on connaisse.

— Sur les alliages d'aluminium. Combinaisons de l'aluminium et du tungstène. Note de M. Léon Guillet.

Si l'on enflamme un mélange d'aluminium et d'un oxyde, de manière à réduire ce dernier, on obtient des résultats qui permettent de tirer les conclusions suivantes : 1° Lorsqu'on se propose la réduction d'un oxyde qui est volatil à la température de la réaction, on obtient généralement des cristaux d'une combinaison d'aluminium et du métal correspondant à l'oxyde employé ; 2° Avec les oxydes qui ne sont pas volatils à la température de la réaction, on obtient un culot métallique ayant parfois une struc-

ture cristalline et dont on peut isoler des combinaisons métalliques en dissolvant l'excès d'aluminium dans l'acide chlorhydrique ou la potasse étendus. Avec le tungstène, la limite d'inflammation est donnée par la réaction correspondant à $Al^{10}Tu$. On a, en variant les proportions des matières employées, obtenu tantôt l'alliage $AlTu^2$ et Al^4Tu. Ces alliages sont cristallisés ; on a encore obtenu l'alliage cristallisé Al^3Tu.

— Sur un iodoantimoniure de mercure Note de M. Albert Granger.

Le triiodure d'antimoine chauffé avec du mercure en tubes scellés pendant 20 heures à 300°, donne des prismes bacillaires à élevage facile en *g*, formés d'iodoantimoniure de mercure. La forme, l'éclat et la couleur des cristaux rappelle la stibine sans en avoir le reflet bleuté. Ce corps a pour formule $Hg^5Sb^4I^4$.

— Sur un échantillon de chaux cristallisé. Note de M. Jouve.

De la chaux prismatique a été trouvée après refroidissement dans un four à carbure ; elle était souillée par un peu de carbure et titrait 98,5 °/₀ de chaux.

— Sur la chimie du méthylène. Note de M. Thomas.

En résumé :

1° Le mercure réagit sur l'iodure de méthylène exempt d'iodoforme en donnant en même temps CH^2I. HgI, $CH^2(HgI)^2$ et $CH(HgI)^3$;

2° L'iodure CH^2I HgI se décompose sous l'action de la chaleur en donnant les dérivés $CH^2(HgI)^2$ et $CH(HgI)^3$;

3° L'iodure de méthylène est décomposé par certains métaux aux formations d'éthane de méthane (mercure) ou de carbures acétyléniques précipitant en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal (argent).

— Sur l'oxydation de l'acide amylpropiolique. Acide caproylacétique. Note de MM. Moureu et Delange.

L'acide sulfurique fumant décompose l'acide amylpropiolique avec production de l'acide gras à deux atomes de carbone de moins; 2° En traitant le même acide acétylénique par la potasse alcoolique, on obtient un acide β-cétonique non substitué et à chaîne normale encore inconnu, l'acide caproylacétique $CH^3(CH^2)^4$ — CO — CH^2CO^2H qui est très instable et se décompose rapidement, surtout à 60° C. en CO^2 et méthylamylcétone.

— Sur l'acide diméthylpyrurvique. Note de M. Wahl.

L'acide chlorhydrique, étendu en réagissant à 100° sur l'α-aminodiméthylacrylate d'éthyle transforme ce dernier en ammoniaque et acide diméthylpyrurvique. Tous les essais faits pour établir la constitution de cet acide ont échoué, seule la transformation en acide α oxyisovalérianique, par l'amalgame de sodium, a permis d'établir que ce nouvel acide avait bien la formule $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>$CHz — CO — COOH qui lui avait été attribuée au début de son étude.

— Sur l'anhydride du prétendu binaphtylèneglycol. Note de M Fosse.

Poursuivant son étude sur les produits de la réaction de Reimer et Tiemann appliquée au naphtol-β, M. Fosse a reconnu que l'anhydride trouvé par M. Rousseau qui avait fait un travail sur ce sujet n'a pas la formule $C^{22}H^{12}O$, mais la formule $C^{21}H^{14}O$ et n'est pas autre chose que dinaphtoxanthène, comme le prouvent ses réactions et son identité avec le dinaphtoxanthène synthétique.

— Actions des chlorures d'acides sur les éthers oxydes en présence des chlorures. Note de M. Marcel Descudé.

Les éthers oxydes simples ou mixtes ne réagissent pas sur les chlorures d'acide, mais en présence du chlorure de zinc il se produit une vive réaction. Ainsi avec l'oxyde d'éthyle et le chlorure d'acétyle, il se forme du chlorure d'éthyle et de l'acétate d'éthyle. L'oxyde de méthyle amyle donne, avec le chlorure d'acétyle, en présence de $ZnCl^2$, du chlorure de méthyle, du chlorure d'amyle, de l'acétate d'amyle et de l'acétate de méthyle.

— Sur la migration des matières ternaires dans les plantes annuelles. Note de M. G. André.

— Sur l'évolution des œufs immaturés de Rana fusca. Note de M E. Bataillon.

— Sur le développement de la sole au laboratoire de Concarneau. Note de MM. Fabre-Domergue et Eugène Biétrix.

— L'assimilation chlorophyllienne réalisée en dehors de l'organisme vivant. Note de M. Jean Friedel.

Un extrait glycériné de feuilles d'épinard, et de la poudre de mêmes feuilles desséchées à 100° mélangés ensemble, ont donné lieu aux phénomènes de respiration chlorophyllienne observés chez les plantes vivantes.

— Sur les mouvements du sol et la formation des veillées en Valachie. Note de M. de Martonne.

— La loi de l'excitation électrique des nerfs. Note de M. Weiss.

Pour qu'une excitation électrique de durée t, portée sur un nerf, soit suffisante, il faut et il suffit qu'elle mette en jeu une quantité d'électricité donnée par la formule $Q = a + bt$, a et b étant deux coefficients dépendant du nerf et de la distance des électrodes.

— Recherches sur l'injection de sang et de sérum néphrotoxiques au chien. Note de M. Bierry.

— Recherches sur la maladie des chiens. Vaccination des chiens contre l'infection expérimentale. Note de M. Phisalix.

— Caractères généraux des processus tératogènes ; processus primitif et processus consécutif. Note de M. Etienne Rabaud.

— Sur les poussières atmosphériques observées à Tunis, le 10 mars 1901. Note de M. E. Bertainchaud.

— Mouvement, en chaque jour synodique, de l'axe instantané de symétrie des écarts barométriques. Note de M. A. Poincarré.

— M. Lapeyre adresse un mémoire ayant pour titre : *Opérations sur les carrés : des excédents divisionnaires.*

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1900) du tome XV (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

FÉVRIER 1901. — 710e Livraison.

Brevets pris à Paris.

MAI 1901. — 713e Livraison.

Chimie analytique appliquée.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

JUIN 1901. — 714e Livraison.

Électrochimie

Tannerie

Varia

Académie des Sciences

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'office de Berlin du 7 novembre au 31 décembre* 1900, analysés par M. Gerber.

Brevets pris à Paris.